

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)

Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»

Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, д.х.н., доцент

_____ В.В. Авдин

_____ 2019 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.т.н.,
профессор

_____ Г.Г. Михайлов

_____ 2019 г.

Получение, изучение структуры и свойств замещенного титаном гексаферрита
бария

**ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ – 22.04.02.2019.158 ПЗ ВКР**

Руководитель работы, д.х.н.,
доцент

_____ Д.А. Винник

_____ 2019 г.

Автор работы,
студент группы П – 243

_____ А.Ю. Стариков

_____ 2019 г.

Нормоконтролер, д.х.н., доцент

_____ Д.А. Винник

_____ 2019 г.

Челябинск, 2019

АННОТАЦИЯ

Стариков А.Ю. Пояснительная записка к выпускной квалификационной работе на тему «Получение, изучение структуры и свойств замещенного титаном гексаферрита бария». – Челябинск: ЮУрГУ, П – 243, 47 с., 3 табл., 19 ил., библиогр. список – 64 наим.

В данной выпускной квалификационной работе получен частично замещенный титаном гексаферрит бария $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ (при x от 0 до 2) методом твердофазного синтеза, а также $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ (при x от 0 до 11) полученный методом спонтанной кристаллизации с добавлением оксида свинца PbO в качестве растворителя. Исследование химического состава образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM7001F, оснащенного энергодисперсионным рентгенфлуоресцентным анализатором INCA X-max 80 (Oxford Instruments). Фазовый состав образцов проверяли методом порошковой дифрактометрии (XRD). Для определения температуры Кюри использовали дифференциально сканирующий калориметр Netzsch 449C Jupiter. Используя векторный анализатор цепей (VNA) C1220 и волновод типа WR90 измерены электромагнитные параметры $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$, полученных керамическим методом, в диапазоне частот 8-12 ГГц. Исследование модифицированных ферритов, полученных керамическим методом, показали, что увеличение содержания титана вызывает увеличение диэлектрической проницаемости от 3.5 до 6.2 при $x = 0.5-1$ и до 10.5 при $x = 2$, что делает материал перспективным для приготовления элементов СВЧ техники (вентили).

ЮУрГУ - 22.04.02.2019.158 ПЗ ВКР				
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>
<i>Разраб.</i>		<i>Стариков</i>		
<i>Провер.</i>		<i>Винник Д.А.</i>		
<i>Н. Контр.</i>		<i>Винник Д.А.</i>		
<i>Утверд.</i>		<i>Михайлов Г.Г.</i>		
<i>Получение, изучение структуры и свойств замещенного титаном</i>				
		<i>Лит</i>	<i>Лист</i>	<i>Листов</i>
			4	47
ЮУрГУ Кафедра МФХМ				

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. Гексаферрит бария: свойства, структура, применение и методы получения.....	7
1.1 Кристаллическая структура	7
1.2 Свойства и применения	8
1.3 Методы получения ферритов.....	9
1.3.1 Золь-гель метод	9
1.3.2 Соосаждение	10
1.3.3 Твердофазный синтез.....	11
1.4 Методы получения кристаллов.....	13
1.4.1 Выращивание монокристаллов из расплава.....	13
1.4.2 Метод Чохральского	13
1.4.3 Метод вертикальной направленной кристаллизации.....	15
1.4.4 Метод горизонтальной направленной кристаллизации	17
1.4.5 Метод Вернейля	17
1.4.6 Метод Киропулоса	18
ГЛАВА 2. Экспериментальное получение и исследование свойств частично модифицированного титаном гексаферрита бария	20
2.1 Оборудование	20
2.1.1 Высокотемпературная печь.....	20
2.1.2 Установка для измерения электродинамических параметров	21
2.2 Получение частично замещенного титаном гексаферрита бария.....	23
2.2.1 Получение порошка $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ методом твердофазного синтеза.....	23
2.2.1.1 Тепловые свойства	26
2.2.1.2 Электродинамические свойства	27
2.2.1.3 Структура слоев	32
2.2.2 Получение монокристаллов $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ методом спонтанной кристаллизации.....	36
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	40
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	42

ВВЕДЕНИЕ

Неуклонно растущий темп развития технологий ставит перед учёными задачи, для решения которых требуется разработка материалов обеспечивающих возможность регулирования свойств (магнитных и электрических). Такими материалами являются гексагональные ферриты М-типа. Благодаря своему кристаллическому строению эти материалы обладают анизотропией свойств, высокой частотой естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР), высокими значениями диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости. Помимо этого, замещение части ионов железа различными легирующими элементами предоставляет возможность модифицировать кристаллическую решётку гексагональных ферритов, тем самым позволяя «настраивать» функциональные характеристики материала под конкретные требования для применения в различных отраслях.

Специалистами в этой области опубликовано множество работ по синтезу и изучению свойств материалов на основе гексаферрита бария. Однако большая часть работ посвящена получению гексагональных ферритов, легированных двумя или более элементами (для соблюдения электронейтральности). Такое модифицирование создает трудности в описании влияния каждого из легирующих элементов на структуру и свойства синтезированного материала.

Актуальность работы. Замещение части ионов железа таким легирующим элементом как титан, позволяет модифицировать свойства – варьировать значения диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости, дает возможность регулировать частотный диапазон ферромагнитного резонанса. Кроме того, благодаря своему кристаллическому строению этот материал обладает анизотропией свойств, высокой химической стабильностью, коррозионной стойкостью, что делает возможным применение данного материала в промышленности.

Такой подход как регулирование свойств материала посредством варьирования состава, сочетающий этапы синтеза замещенного титаном

					ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		6

гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ и последующего исследования структуры и свойств, позволит определить составы с оптимальными характеристиками.

ГЛАВА 1. Гексаферрит бария: свойства, структура, применение и методы получения

1.1 Кристаллическая структура

Гексаферриту бария $BaFe_{12}O_{19}$ характерна структура магнетоплюмбита, представленная в работах [1-4]. Кристаллическая решётка относится к пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$. Параметры кристаллической ячейки гексаферрита бария составляют $a = 5,89 \text{ \AA}$, $c = 23,17 \text{ \AA}$. Соотношение между характерной шириной и высотой кристаллической решётки равно 3,93 и указывает на сильную кристаллическую анизотропию и, как следствие, одноосную магнитную анизотропию в материале вдоль оси c [5].

Кристаллическая решетка гексаферрита бария состоит из чередующихся структурных блоков S и R . Шпинельный S -блок, состоит из 8 ионов кислорода и 6 ионов железа. Гексагональный R -блок, содержит 11 ионов кислорода, 6 ионов железа и одного иона бария [6]. Блоки чередуются в структуре по типу SRS^*R^* (R^*, S^* – перевернутые на 180° относительно оси c блоки).

В такой структуре ионы железа занимают различные положения. В S -блоке 2 иона располагаются в тетраэдрических узлах, а 4 – в октаэдрических. В гексагональном R -блоке 5 ионов железа располагаются в октаэдрических узлах и 1 ион находится в пространственном положении тригональной бипирамиды. На рисунке 1 приведена характерная структура гексаферрита бария.

					ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		7

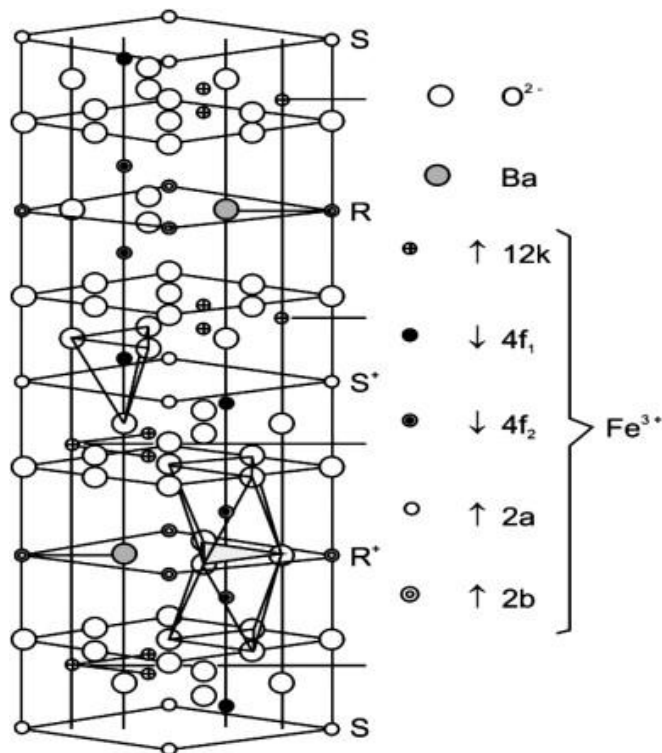


Рисунок 1 – Элементарная ячейка гексаферрита бария BaFe₁₂O₁₉ и ориентация спинов ионов Fe³⁺ на разных участках [7]

1.2 Свойства и применения

Структура и магнитные свойства феррита бария делают его исключительным материалом для приборов, работающих на миллиметровых (и микроволновых) длинах волн [8,9]. На основе феррита бария производят устройства, работающие при постоянном и переменном токе, с прямой/обратной, линейной/нелинейной связью [10].

Большое значение удельного сопротивления позволяет использовать гексаферрит бария при работе на высоких частотах [11]. Он является перспективным материалом для спин-волновых устройств [12]. Благодаря своему кристаллическому строению гексаферрит бария BaFe₁₂O₁₉ обладает анизотропией свойств, высокой химической стабильностью, коррозионной стойкостью, имеет высокую намагниченность насыщения и высокую температуру Кюри, что позволяет применять его в устройствах, работающих в условиях повышенной температуры. Высокий показатель коэрцитивной силы делает его ценным материалом для применения в сильных магнитных

полях [13-25]. Он незаменим для записи информации высокой плотности [26], а также при создании снижающих видимость объектов покрытий [27]. Феррит бария востребован для применения в микроволновых поглотителях благодаря малым потерям на микроволновой полосе частот [9,28,29].

Перспективным направлением применения гексаферрита бария является СВЧ-техника: ферриты выполняют функции высокочастотных резонаторов, нелинейных элементов, гиротропных и замедляющих сред.

1.3 Методы получения ферритов

1.3.1 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 размером 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 [6].

В статье [30] авторы описали получение гексаферрита бария, легированного цирконием ($Ba_{1-x}Zr_xFe_{12-x}O_{19}$ где $x=1$), по золь-гель технологии. Исходные прекурсоры $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ba(NO_3)_2$ и $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ в стехиометрическом соотношении нитратов металлов растворяли в бидистиллированной воде. Температуру повышали до 70 °С, и затем к раствору добавляли лимонную кислоту (молярное соотношение всех ионов металла и лимонной кислоты в растворе 1:1). Полученную смесь перемешивали в течение 30 минут. Затем pH доводили примерно до 7 путем

					ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		9

добавления раствора аммиака. Водные суспензии перемешивали и нагревали в течение нескольких часов при 80 °С до момента образования высоковязкого геля. На последнем этапе золь-гель процесса, полученный гель при дальнейшем нагревании воспламенялся, а затем просушивался при температуре 250 °С в течение 2 часов. Наконец, продукт горения, который имел древесную структуру, был измельчен и отожжен при температуре 950 °С в течение 5 часов для образования гексагональной фазы и охлаждали до комнатной температуры. Рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие одной гексагональной фазы, а получившийся размер зерна составил 47.67 нм.

Авторы статьи [31] получили гексаферрит бария, замещенный магнием и титаном $BaFe_{12-x}Mg_{0.5x}Ti_{0.5x}O_{19}$ ($x = 0.0-5.0$), модифицированным золь-гель методом, используя в качестве источника титана цитрато-пероксо-титанат. Этот способ позволяет получить гексаферрит с размером частиц 30 нм при температуре отжига 950 °С.

1.3.2 Соосаждение

Метод соосаждения связан с выпадением осадка при вступлении в реакцию солей с основаниями. В статье [32] авторы получали прекурсоры феррита из водных смесей хлоридов бария и трехвалентного железа методом соосаждения. Процесс приготовления выглядел следующим образом: в качестве исходных материалов были использованы химически чистый хлорид железа ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), хлорид бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) и гидроксид натрия (NaOH). Водные растворы хлоридов железа и бария с молярным соотношением $Fe^{3+}/Ba^{2+} = 8$, соосаждали добавлением NaOH. Водные суспензии быстро перемешивали (при постоянных 200 об/мин) в течение 3, 4 и 5 часов для достижения хорошей гомогенности и стабильного состояния pH, равного девяти. Соосажденный образец промывали до нейтральности дистиллированной водой и затем сушили при 50 °С в течение 12 часов. Чтобы образовать фазу гексаферрита, сухие прекурсоры нагревали со

					ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		10

скоростью 20 °С / мин до различных температур (700, 800, 900, 1000 и 1100 °С), где их выдерживали в течение 2 ч в статическом состоянии и воздушной атмосфере. Результаты исследований показали, что при температурах 800, 900, 1000, 1100 °С размеры зерна составляют 60, 70, 130 и 150 нм соответственно.

Авторы статьи [33] получили замещенные кобальтом гексаферриты бария $BaCo_{0.4}Fe_{11.6}O_{19}$, $BaCo_{0.8}Fe_{11.8}O_{19}$ и $BaCoFe_{12}O_{19}$ методом соосаждения. Рентгенофазовый анализ показал наличие одной фазы, а размер зерна составил 65-85 нм.

1.3.3 Твердофазный синтез

Самым распространенным методом получения гексаферрита бария является керамический (твёрдофазный) метод синтеза, который заключается в спекании смеси оксидов металлов и карбоната бария в стехиометрическом соотношении. После подготовки смесь измельчают и компактируют. Данный метод требует воздействия высоких температур на смесь шихты в течение длительного времени. В результате получают образцы со средним размером зерен от 1 до 10 мкм [6].

В статье [34] авторы описывают получение титан замещенного гексаферрита бария $BaFe_{(12-(4/3)x)}Ti_xO_{19}$ где $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7$ и 1.3 . Образцы были получены с использованием керамического метода. Порошки прокаливали при температуре 1000 °С в течение 12 часов и затем смешивали в течение 2 часов в агатовой ступке с добавлением этилового спирта. Полученные порошки были одноосно спрессованы при давлении 2,6 т/см² в цилиндры диаметром 9 мм и толщиной 10 мм. Последнюю термообработку проводили при температуре 1200 °С на воздухе в течение 60 мин. Исходя из рентгенофазового анализа, образцы были монофазными. Также авторы предложили феноменологическую модель по распределению катионов легирующих элементов, который обеспечивает предварительный анализ как структурных, так и магнитных особенностей гексаферрита бария М-типа.

					<i>ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
						<i>12</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		

1.4 Методы получения кристаллов

1.4.1 Выращивание монокристаллов из расплава

В настоящее время большую часть кристаллов выращивают из расплава. Таким методом получают простые полупроводники и множество других веществ. Иногда методом выращивания из расплава получают монокристаллы, состоящие из пяти и более компонентов. Наличие альтернативных подходов получения кристаллов из расплава позволяет правильно выбрать такой метод получения кристаллов с разными свойствами, который будет основан на сравнительном анализе их основных технологических характеристик.

Наиболее подходящими для выращивания из расплава, являются вещества без полиморфных переходов, которым присуща низкая химическая стабильность и плавление которых проходит без разложения. При кристаллизации из расплава нужно принять во внимание процессы, которые влияют на состав расплава (испарение, взаимодействие расплава с окружающей средой, термическая диссоциация), теплоперенос в кристалле и расплаве, процессы на фронте кристаллизации, массоперенос (перенос примесей, обусловленный конвекцией и диффузией в расплаве) [35-38].

1.4.2 Метод Чохральского

Наиболее распространенный и широко применяемый в промышленности метод получения полупроводников и других монокристаллических материалов – метод Чохральского, который был разработан в 1918 году. Исходный материал (шихту) загружают в тугоплавкий тигель и нагревают до плавления. Затем затравочный кристалл в виде тонкого стержня диаметром в несколько миллиметров устанавливают в охлаждаемый кристаллодержатель и погружают в расплав. Столбик расплава, осуществляющий связь растущего кристалла с расплавом, поддерживается силой поверхностного натяжения и формирует мениск между поверхностью расплава и растущим кристаллом.

					ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		13

При этом граница расплав-кристалл, оказывается расположенной над поверхностью расплава. Высота расположения границы раздела зависит от степени перегрева расплава и условий теплоотвода от затравки. После частичного оплавления торца затравки ее вместе с растущим на ней кристаллом вытягивают из расплава. В результате теплоотвода через затравку на ней начинается ориентированная кристаллизация. Диаметр растущего кристалла регулируется путем подбора скорости вытягивания и температуры расплава. В процессе вытягивания кристалл вращают с целью перемешивания расплава и выравнивания температуры на фронте кристаллизации.

Преимущество метода вытягивания из расплава, в отличие от остальных методов, заключается в том, что кристалл растёт в свободном пространстве без контакта со стенками тигля. При этом достаточно легко можно менять диаметр растущего кристалла и визуально контролировать рост. Методами выращивания из расплава получают большинство полупроводников (фосфид и арсенид индия, арсенид галлия, кремний и др.) и диэлектриков, синтетических кристаллов драгоценных камней. Технологические особенности проведения процесса зависят от свойств выращиваемого материала и требованиями как по физико-химическим свойствам, так и по геометрическим параметрам, предъявляемыми к монокристаллу.

Для выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений, содержащих в своем составе легколетучие компоненты, используют метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава. В этом случае кристаллизующий расплав находится под слоем легкоплавкого флюса, плотность которого меньше плотности расплава. Тигель с расплавом и флюсом помещают в рабочую камеру, в которой создают давление инертного газа на 50 – 100 % превышающее давление пара летучего компонента.

В общем случае выращивание монокристаллов полупроводников методом Чохральского можно проводить как в атмосфере инертного газа, находящегося под различным давлением, так и в вакууме. Выращивание

					<i>ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		14

монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений методом жидкостной герметизации проводят под высоким давлением инертного газа (10 МПа). Метод Чохральского может быть осуществлен как в контейнерном, так и бесконтейнерном вариантах.

Наиболее существенным недостатком метода Чохральского является значительная химическая неоднородность выращиваемых кристаллов, которая выражается в монотонном изменении состава последовательных слоев кристалла вдоль направления роста.

1.4.3 Метод вертикальной направленной кристаллизации

Метод вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) создан в 1924 г. И.В. Обреимовым и Л.В. Шубниковым. Рост монокристаллов осуществляют в вертикальном, стационарном трубчатом контейнере цилиндрической формы, охлаждаемом снизу струей сжатого воздуха. Для обеспечения монокристаллического роста дно контейнера выполнено в форме конуса с острой вершиной, что создает условия для конкурентного роста, когда из набора зарождающихся кристаллов "выживает" только один быстро растущий кристалл. Именно его кристаллографическая ориентация определяет ориентировку выращиваемого монокристалла. Скорость движения вверх по межфазной границе определяется скоростью охлаждения нижней части контейнера, цилиндрическая форма которого обеспечивает постоянство сечения растущего кристалла [35].

В 1925 году американский исследователь П. Бриджмен внес значительные конструктивные изменения в описанный выше метод ВНК. Вместо струи сжатого воздуха используется другая система охлаждения для цилиндрического контейнера с расплавом. В вертикальной версии метода Бриджмена контейнер является подвижным: по мере роста кристалла контейнер опускается и постепенно выходит из нагретой печи, охлаждаемой окружающим воздухом (без принудительного обдува). В дополнение к исключению операции обдувания контейнера, новый способ также имеет

					ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		15

преимущество в управлении скоростью кристаллизации, которая приблизительно соответствует скорости опускания емкости с расплавом, тогда как в предыдущем способе управление скоростью кристаллизации очень сложное [35,36].

Д. Стогбаргер в 1937 году внес конструктивные изменения в процесс ВНК. В методе Стогбаргера единый спиральный нагреватель электрического сопротивления делится на две отдельные секции, которые запитаны автономно и позволяют поддерживать заданный температурный профиль в печи. Между этими участками размещена специальная кольцевая диафрагма, предназначенная для обеспечения резкого перепада температур в зоне кристаллизации. В начальный период процесса ВНК контейнер расположен в верхней (горячей) камере, и после того, как шихта расплавлена, его постепенно опускают с заданной скоростью через диафрагму в нижнюю (теплую) камеру. В некоторых более поздних модификациях метода ВНК в подвижном трубчатом контейнере в процессе роста кристаллов используют знакопеременное вращение контейнера вокруг вертикальной оси, что способствует перемешиванию расплава и улучшает гидродинамические условия процесса [35, 37].

Существенные недостатки метода: невозможность прямого наблюдения за формой и положением фронта кристаллизации, наличие произвольной кристаллографической ориентации выращенных монокристаллов. Серьезным недостатком этой группы методов выращивания является прямой контакт кристалла со стенками контейнера: при почти неизбежных различиях в коэффициентах теплового расширения материалов кристалла и контейнера в кристалле могут возникать значительные внутренние напряжения. Метод ВНК широко распространен благодаря простоте процесса, способности поддерживать постоянный градиент температуры на фронте кристаллизации и высокой производительности. Используя метод ВНК трудно выращивать кристаллы большого диаметра (более 200 мм) в трубчатом контейнере. Между тем, при использовании кристаллов в качестве оптических элементов

					ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		16

лазерных систем и в качестве других элементов оптических устройств, например, для призм спектрографов, размеры этих кристаллов оказываются недостаточными [38].

1.4.4 Метод горизонтальной направленной кристаллизации

Метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) был разработан в Институте кристаллографии РАН. Благодаря своим преимуществам метод ГНК широко используют для получения тугоплавких монокристаллических материалов, используемых не только в электронной технике и радиоэлектронике, но также в акустоэлектронике и в ювелирной промышленности. Преимущества этого метода заключаются в его относительной технической и технологической простоте. Этот метод дает возможность выращивать монокристаллы большого сечения. Для метода выращивания ГНК характерно эффективное удаление примесей, чему способствует не только очень высокая температура расплава, но также хорошо развитая поверхность расплава с небольшим отношением глубины лодочки к её ширине - в отличие от методов Чохральского и Киропулоса. Особенностью метода ГНК является также возможность проведения многократной предварительной ростовой рекристаллизации материала, что способствует глубокой очистке кристаллизуемого вещества и может значительно снизить требования к чистоте материалов исходной шихты. Наличие открытой поверхности расплава позволяет вводить в него активирующую примесь на любой стадии роста кристалла [35].

1.4.5 Метод Вернейля

Синтез драгоценных ювелирных и технических камней по методике М.А. Вернейля считается классическим и является первым промышленным методом выращивания кристаллов корунда, шпинели и других синтетических кристаллов. В методе Вернейля водород подают в горелку с направленным вниз соплом через внешнюю трубу, а кислород - через внутреннюю трубу.

					ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		17

Измельченный порошок оксида алюминия подают в поток кислорода, который затем нагревается до определенной температуры и попадает в водородно-кислородное пламя, где расплавляется. Под соплом расположен стержень из спеченного корунда, который служит держателем для кристаллов. Расплавленный оксид алюминия течет по нему, образуя шар. Стержень кристаллического носителя постепенно опускается со скоростью 5-10 мм / ч, обеспечивая при этом постоянное нахождение расплавленной растущей части корунда в пламени. Для получения рубина в порошок оксида алюминия добавляют оксид хрома; для синтеза сапфира добавляют оксид железа и оксид титана. Синтетический рутил и титанат стронция, шпинель, гранаты, ниобат лития и другие искусственные камни выращиваются тем же способом [35-38].

1.4.6 Метод Киропулоса

Для выращивания очень чистых монокристаллов сапфира большого размера, пригодных для изготовления подложек с различной ориентировкой и других продуктов с высокими оптическими свойствами, обычно используют метод Киропулоса. Сырьем для него является порошкообразный или монокристаллический корунд. Этот относительно недорогой метод основан на выращивании кристаллов из расплава. В методе Киропулоса направленная кристаллизация достигается путем изменения температуры расплава со стационарным тиглем. Постепенный рост кристалла в форме полусферы происходит на затравке благодаря непрерывному отводу тепла через кристалл и охлаждаемый водой держатель кристалла. По мере роста кристалл постепенно вытягивают из расплава, вращая его вокруг своей оси. При выращивании по методу Киропулоса диаметр выращенного кристалла ограничен только размером тигля и может достигать 350 см и более. Чтобы уменьшить остаточные напряжения, которые приводят к растрескиванию, выращенные кристаллы подвергают отжигу в специальных установках для отжига под высоким вакуумом [36-38].

					<i>ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		18

Лейкосапфир - монокристалл оксида алюминия (Al_2O_3). Сапфир является одним из самых твердых минералов, он оптически прозрачен, имеет высокую температуру плавления и исключительно устойчив к повреждениям, в том числе в агрессивных средах. Обладает высокой теплопроводностью при низких температурах и рекордно высоким удельным сопротивлением. Лейкосапфир синтезируют в промышленных масштабах. В настоящее время основным применением синтетического сапфира является изготовление подложек для светодиодов (LED) и интегральных кремниевых микросхем (SoS) [38].

					ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		19

ГЛАВА 2. Экспериментальное получение и исследование свойств частично модифицированного титаном гексаферрита бария

2.1 Оборудование

2.1.1 Высокотемпературная печь

Для спекания подготовленных образцов использовали горизонтальную трубчатую печь с карбидкремниевыми нагревателями типа КЭН-А, обеспечивающими максимальную температуру в печи 1450 °С. В качестве теплоизоляционного слоя использовали каолиновую вату, заглушки выполнены из шамота-легковеса. Для отделения нагревательных элементов от рабочего объема печи использовали корундовую трубу. Диаметр рабочей камеры составлял 55 мм, длина – 150 мм. Конструкция печи приведена на Рисунке 2.

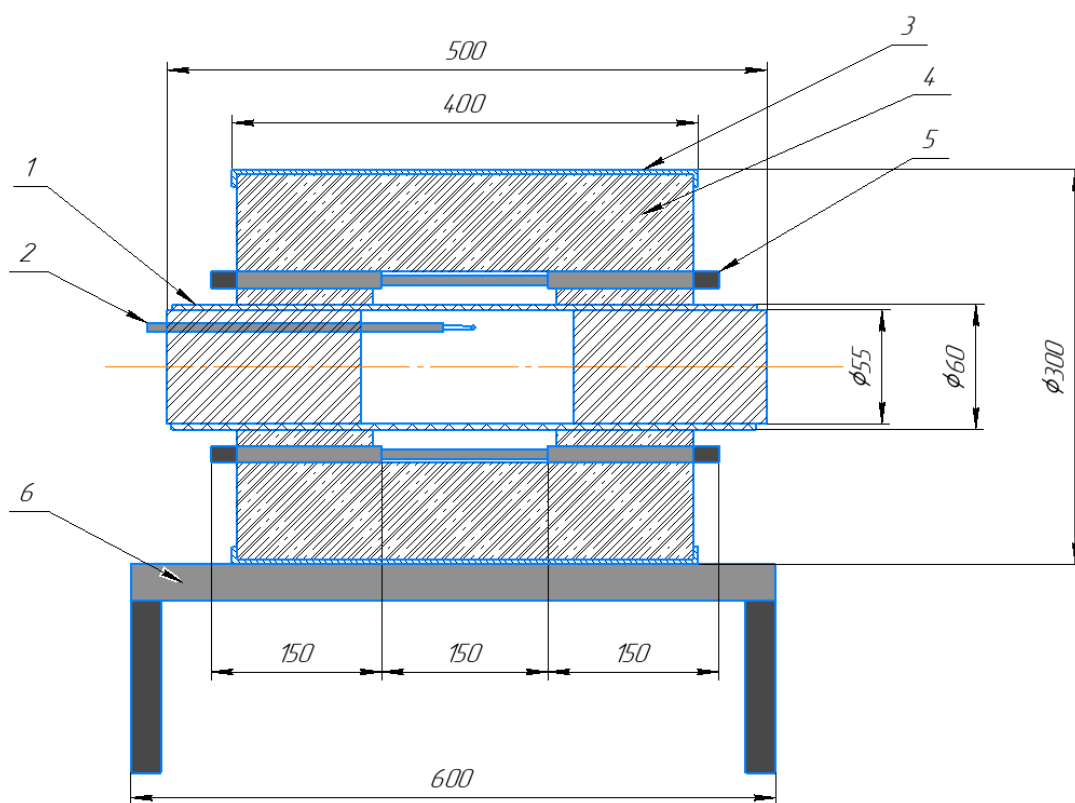


Рисунок 2 – Трубчатая печь (1 – корундовая труба, 2 – термопара, 3 – кожух, 4 – каолиновая вата, 5 – карбидкремниевый нагреватель, 6 – подставка)

Для регулирования и измерения температуры использовали платина-платинородиевую термопару. Термопару помещали непосредственно вблизи образца. Управление температурой осуществляли при помощи

					Лист
					20
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата	ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР

пропорционально-интегрально-дифференциального регулятора ТЕРМОДАТ 12К5.

2.1.2 Установка для измерения электродинамических параметров

Для измерения электродинамических параметров материала, таких как диэлектрическая и магнитная проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, широко используют векторные анализаторы цепей (VNA) и волноводы [39-41].

Существенным недостатком измерения электродинамических параметров материала при использовании волновода является его ограниченность измерения по полосе частот. На частотах выше диапазона измерения в волноводе распространяются волны высших порядков, которые необходимо учитывать при измерениях, что существенно усложняет расчёты. Для частот ниже диапазона измерения, волны быстро затухают, поскольку их частота приближается к критической частоте волновода, когда волны в волноводе не могут распространяться.

Поэтому для измерения параметров материала в широком диапазоне частот необходимо иметь несколько измерительных секций волновода разного размера и готовить соответствующего размера образцы материала для измерения.

Для измерения электродинамических параметров порошкового материала в более широком диапазоне частот применяют воздушную коаксиальную линию передачи [42]. Волновое сопротивление такой линии постоянно и не зависит от частоты.

Для измерения электродинамических параметров исследуемых материалов использовали отрезок коаксиальной линии передачи с воздушным заполнением. Длина отрезка коаксиальной линии составляла 50 мм, диаметр внешнего проводника 7 мм, внутреннего 3 мм.

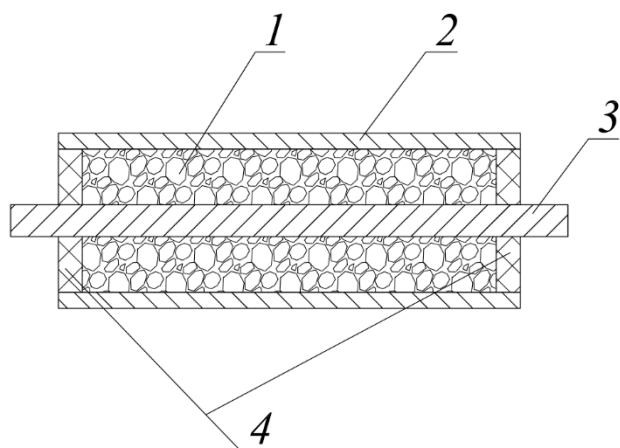


Рисунок 3 – Эскиз отрезка коаксиальной линии передачи
 1 - исследуемый образец материала; 2 - внешний проводник;
 3 -внутренний проводник; 4 - полистироловые кольца



Рисунок 4 – Отрезок коаксиальной линии передачи с воздушным
 заполнением



Рисунок 5 – Линия измерения и калибровочные меры

2.2 Получение частично замещенного титаном гексаферрита бария

2.2.1 Получение порошка $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ методом твердофазного синтеза

Исходные элементы шихты – порошки Fe_2O_3 (Ч.Д.А.), $BaCO_3$ (Ч.Д.А.) и TiO_2 (Ч.Д.А.) смешивали в необходимых пропорциях и перетирали в течение 2 ч при помощи шаровой мельницы. Перемолотые до визуально однородной массы порошки компактировали в таблетки. Прессование производили при помощи металлической прессформы и гидравлического пресса. Внутренний диаметр пресс-формы составлял 28 мм, усилие прессования составляло 10 т. Спекание производили при помощи трубчатой печи с карбидкремниевыми нагревателями. Внутренний диаметр печи составлял 50 мм, длина изотермической зоны – 80 мм. Печь оборудована высокоточным регулятором температуры. Спекаемые образцы помещали на платиновую подложку. Синтез производили при температуре 1350 °С для чистого $BaFe_{12}O_{19}$, и при 1400 °С для замещенных титаном $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ в течение 3 ч. На рисунке 6, для наглядности, показаны полученные образцы.



Рисунок 6 – Образцы феррита бария модифицированного титаном

Исследование химического состава образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM7001F, оснащенного энергодисперсионным рентгенфлуоресцентным анализатором INCA X-max 80 (Oxford Instruments). Концентрации элементов представлены в таблице 1. Химический анализ проводили при сканировании электронным пучком (ускоряющее напряжение 20 кВ).

Таблица 1 – Химический состав образцов (мас.%)

Номер образца	Формула	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃
1	BaFe ₁₂ O ₁₉	0	82.922	17.078
2	BaFe _{11.5} Ti _{0.5} O ₁₉	3.456	79.466	17.078
3	BaFe ₁₁ Ti ₁ O ₁₉	6.912	76.010	17.078
4	BaFe ₁₀ Ti ₂ O ₁₉	13.823	69.099	17.078

Фазовый состав образцов проверяли методом порошковой дифрактометрии (XRD). Измерения проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV в диапазоне углов от 10 до 80 ° со скоростью вращения 1 °/мин с использованием отфильтрованного излучения CuK_α. Для измерений порошкообразный образец помещали на монокристаллический кремниевый держатель. Температуру Кюри определяли используя дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch 449C Jupiter. Образцы помещали в платиновый тигель и нагревали на воздухе со скоростью 2 °С/мин от 25 до 600 °С. Температуру Кюри определяли как среднее значение максимумов нагрева и охлаждения. Электромагнитные параметры порошка измерялись методом линии передачи [43-45]. В данном эксперименте сечение волновода было выполнено в качестве линии передачи. Ячейка волновода, используемая для измерений, показана на рисунке 7а. Положение образца в ячейке волновода и геометрические параметры, использованные для расчетов, можно найти на рисунке 7б. Порошок помещают между двумя тонкими листами пенопласта с ε ~ 1.1 и μ ~ 1 [46]. Соответственно, наличие листов пенопласта в волноводе практически не оказывает влияния на измеренные S-параметры. Измерения в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц проводили с использованием векторного анализатора цепей (VNA) C1220 и

волновода типа WR90. Диэлектрическая и магнитная проницаемости материала рассчитывали по алгоритму Николсона-Росса-Вейра по S-параметрам, записанным как функция частоты [47].

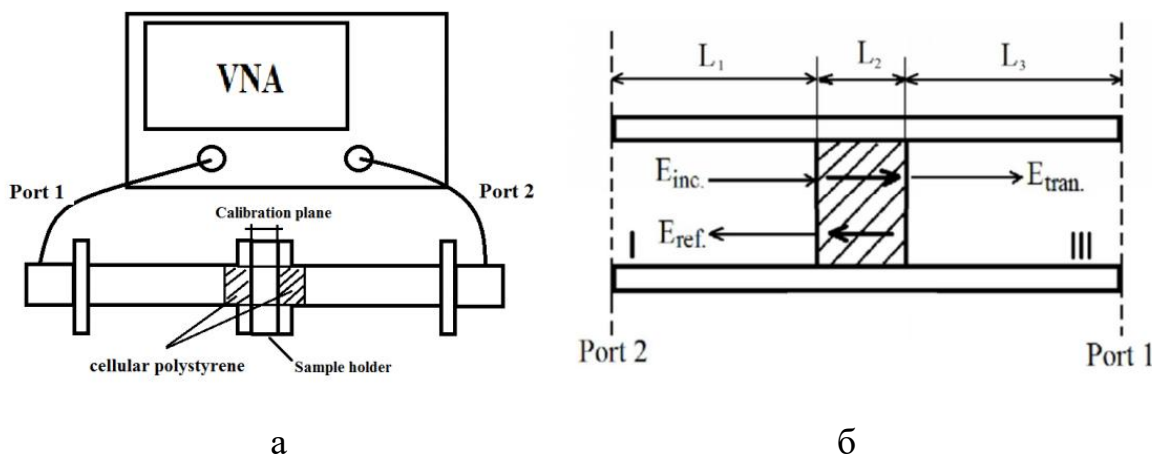


Рисунок 7 – (а) Положение измеряемого образца в линии передачи и (б) геометрические параметры, используемые в расчетах

Зарегистрированные картины PXRD показаны на рисунке 2. Все дифракционные пики соответствуют фазе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [48], которая доказывает образование твердого раствора $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. Параметры элементарной ячейки, полученные для образцов, обобщены в таблице 2. Рассчитанные параметры $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{19}$ немного выше значений, о которых сообщалось ранее [48, 49]. При гетеровалентном замещении Fe^{3+} в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на Ti^{4+} некоторое количество железа должно перейти в Fe^{2+} , либо должны образоваться вакансии в подрешетке переходного металла для сохранения электронейтральности. Результирующий эффект на параметры ячейки является результатом влияния замещения Ti^{4+} (например, КЧ = 4: $r(\text{Ti}^{4+}) = 0,42 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$) и образования Fe^{2+} (КЧ = 4: $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ \AA}$).

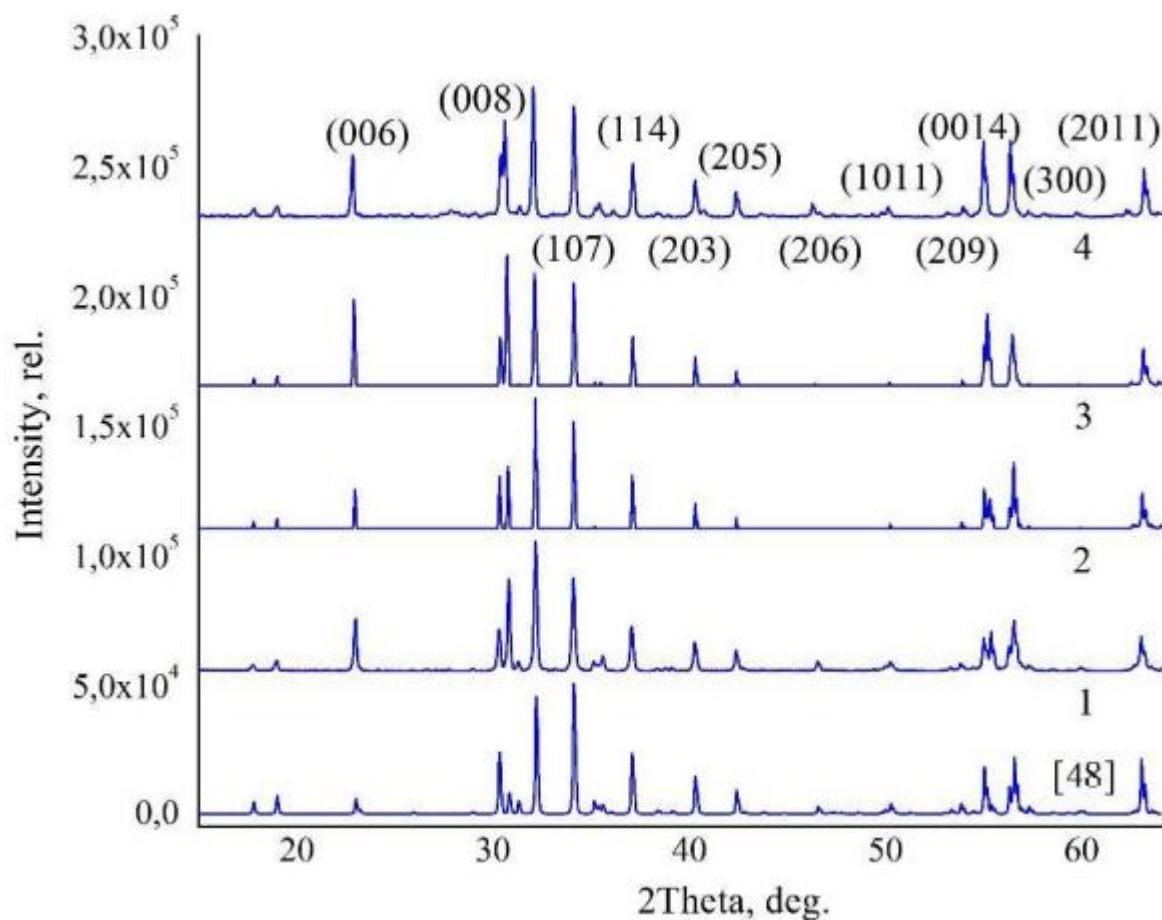


Рисунок 8 – Дифрактограмма синтезированных образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (1), $\text{BaFe}_{11.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ (2), $\text{BaFe}_{11}\text{Ti}_1\text{O}_{19}$ (3), $\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{19}$ (4)

Таблица 2 – Параметры решётки и температура Кюри

Формула	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]	T_C [°C]	Ссылка
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8948(2)	23.2054(6)	698.33(3)	450	Эксперимент
$\text{BaFe}_{11.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$	5.8901(3)	23.234(2)	698.07(6)	370	Эксперимент
$\text{BaFe}_{11}\text{Ti}_1\text{O}_{19}$	5.8858(2)	23.2789(6)	698.40(3)	320	Эксперимент
$\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{19}$	5.8834(4)	23.365(1)	700.41(5)	245	Эксперимент
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8920(1)	23.183(1)	696.99	-	[48]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8929(4)	23.1943(1)	697.54(7)	452	[49]
$\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{19}$	5.8977(4)	23.213(1)	699.24(6)	376	[49]

2.2.1.1 Тепловые свойства

Замещение титаном вызывает резкое изменение значений температуры Кюри, как показано на рисунке 9. Изломы, связанные с переходами, сравнительно невелики, что исключает точное определение температуры перехода. Как показано в таблице 2, монотонное снижение значений

температуры Кюри от 450 до 240 °С вызвано изменениями состава с $x = 0$ до 2. Как правило, снижение температуры Кюри при легировании является распространенным эффектом в твердых растворах на основе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Такая зависимость была доказана для многих легирующих элементов [50-53].

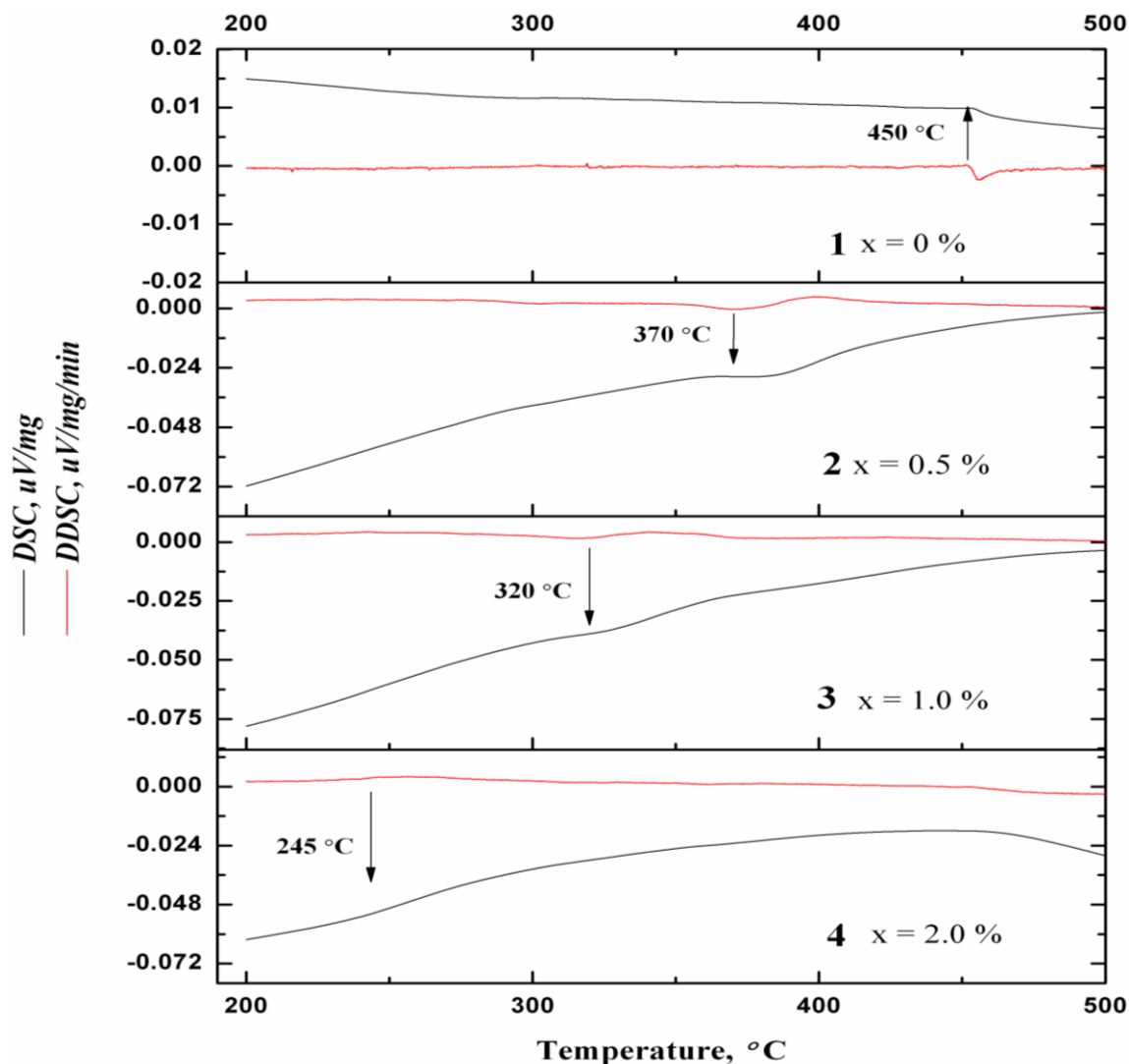


Рисунок 9 – Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. Фазовые переходы обозначены вертикальными стрелками

2.2.1.2 Электродинамические свойства

Электромагнитные параметры, измеренные на сантиметровых волнах, показаны на рисунках 10-14. Как видно из рисунка 10, слабо зависит действительная часть диэлектрической проницаемости (ϵ') от частоты во всех образцах. Низкая интенсивность гармонической составляющей возникла из-за особенностей экспериментальной установки, используемой для измерений. Однако абсолютное значение ϵ' сильно зависит от содержания титана. В

чистом $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ $\epsilon' \sim 3.4$ согласуется с ранее опубликованными данными в литературе. Значения $\epsilon' \sim 7,5-11$ были обнаружены в образцах порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных методом соосаждения с последующим отжигом при $800-1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1-22 ч и для каждого образца значение ϵ' было постоянным в диапазоне частот 1 МГц - 1 ГГц [54]. Уровень $\epsilon' \sim 2$ был измерен для образца $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, изготовленного методом горения, и было обнаружено, что значение практически не зависит от частоты в диапазоне 2-18 ГГц [55]. Кроме того, для порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в статье [56] говорилось о частотно-независимом уровне $\epsilon' \sim 3$ (0.5-18 ГГц). Таким образом, значение $\epsilon' \sim 3.4$, измеренное в данной работе для чистого $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, согласуется с результатами, ранее полученными для того же диапазона частот. Для состава $\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{19}$, замещение титаном резко повышает $\epsilon' \sim 10.5$. Однако увеличение ϵ' не пропорционально содержанию Ti, и почти такое же значение $\epsilon' = 6.2-6.3$ было получено для $\text{BaFe}_{11.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11}\text{Ti}_1\text{O}_{19}$. Таким образом, можно предполагать различные механизмы встраивания ионов Ti^{4+} в кристаллическую решетку при низких и высоких содержаниях титана, что может стать источником немонотонного изменения диэлектрических свойств. Ранее аналогичные эффекты наблюдали в различных сложных оксидных твердых растворах [57-61], а немонотонное изменение ϵ' в твердых растворах $\text{BaFe}_{(12-x)}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ является индикатором возможного изменения механизма замещения в диапазоне $x = 0.5-1$.

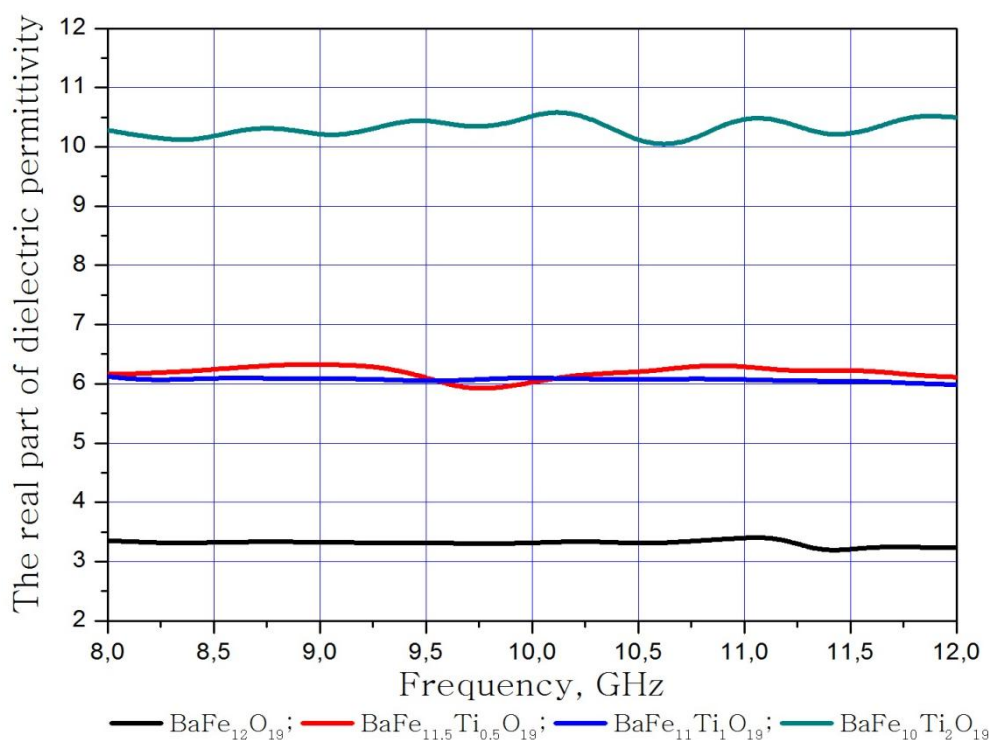


Рисунок 10 – Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты

Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ'') от частоты показана на рисунке 11. Общая тенденция уменьшения ϵ'' с увеличением содержания Ti видна по кривым на графике. Для чистого BaFe₁₂O₁₉ регистрируется уровень $\epsilon'' \sim 0$, и это отлично соотносится с ранее опубликованными результатами [54-56]. BaFe_{11.5}Ti_{0.5}O₁₉ и BaFe₁₁TiO₁₉ обладают средним уровнем $\epsilon'' \sim -(0.5-0.7)$ с незначительной зависимостью от частоты. Что касается BaFe₁₀Ti₂O₁₉, при увеличении частоты с 8 до 12 ГГц было получено уменьшение от $\epsilon'' \sim 0.2$ до $\epsilon'' \sim -0.5$.

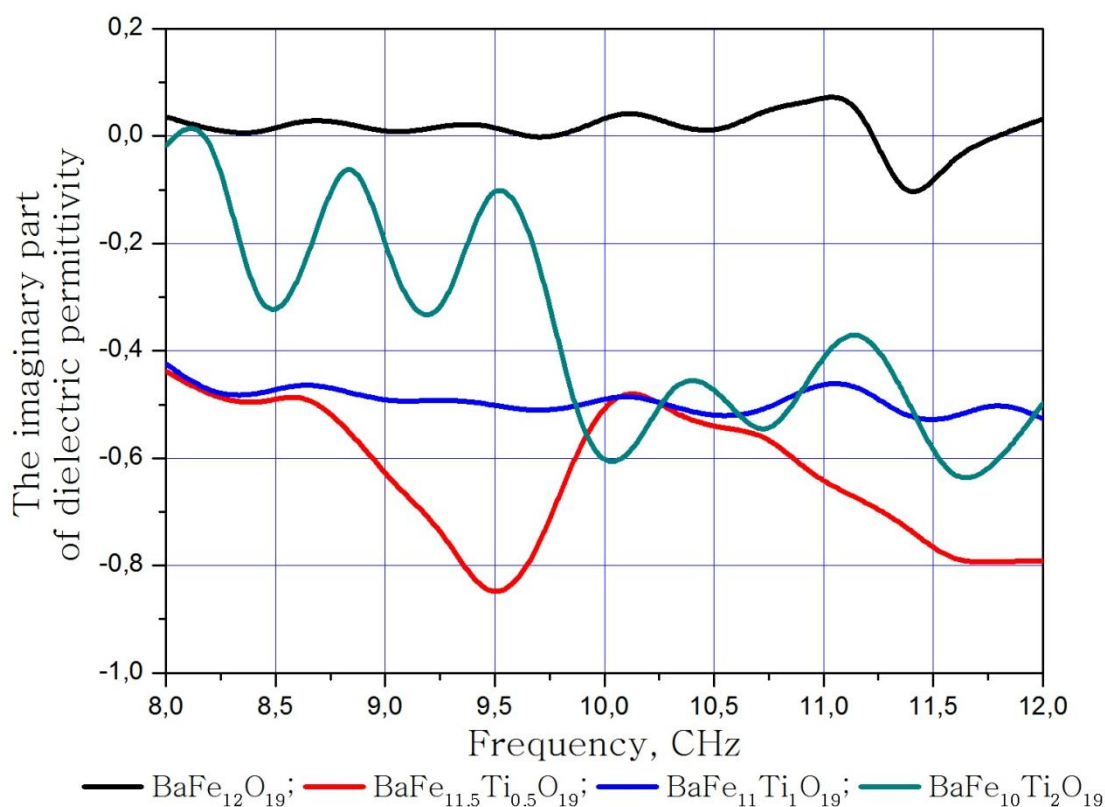


Рисунок 11 – Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты

На рисунке 12 показана зависимость действительной части магнитной проницаемости (μ') от частоты. В чистом феррите $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ измеренный уровень составляет $\mu' \sim 0,95$, которые согласуются со значением, опубликованным ранее для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, синтезированного в процессе золь-гель-горения [55]. Для сравнения, в твердых растворах $\text{Ba}(\text{NiTi})_y\text{Fe}_{12-2y}\text{O}_{19}$, у $= 0.3-1.2$ значения $\mu' \sim 1.2-1.8$ были получены для диапазона частот 10-500 МГц [62]. В $\text{BaFe}_{11.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ получена действительная часть магнитной проницаемости, значения которой находятся в диапазоне $\mu' \sim 1.0-1.15$. Для состава $\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{19}$ увеличение с $\mu' \sim 0.75$ до 1.1 наблюдается при увеличении частоты. Что касается мнимой части магнитной проницаемости (μ''), рисунок 13, значения $\mu'' \sim (-0.2-0)$ с незначительным увеличением частоты были получены для всех образцов, кроме $\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{19}$. Ранее положительные значения μ'' немного выше нуля измеряли в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [55].

Однако твердые растворы $\text{Ba}(\text{NiTi})_y\text{Fe}_{12-2y}\text{O}_{19}$, $y = 0.3-1.2$ обладают $\mu'' \sim 0,07-0,42$ для диапазона частот 10–500 МГц [62].

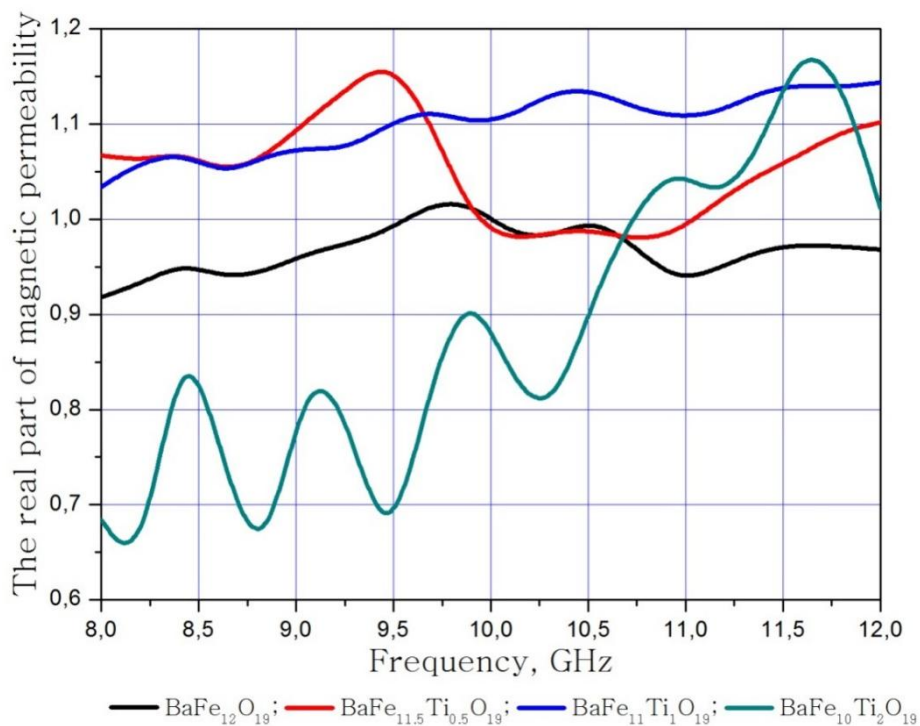


Рисунок 12 – Зависимость реальной части магнитной проницаемости от частоты

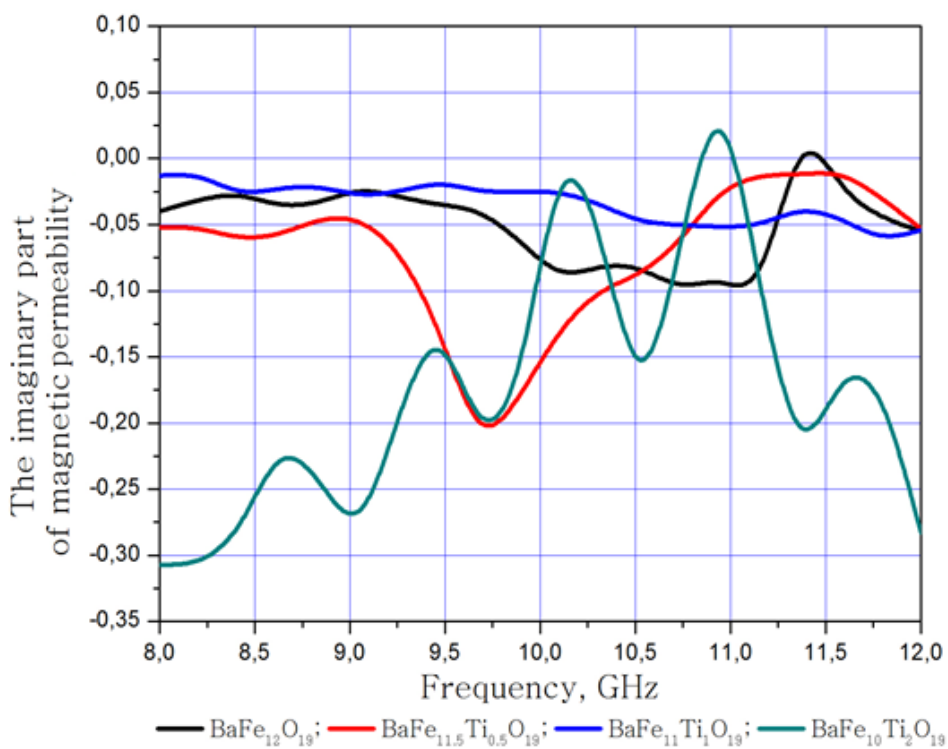


Рисунок 13 – Зависимость мнимой части магнитной проницаемости от частоты

Диэлектрические потери в зависимости от частоты показаны на рисунке 14. В $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ потери ($\tan \delta$) очень малы, что хорошо согласуется с данными из литературы [54-56]. Более высокие потери обнаружены для Ti-содержащих образцов, а значения $\tan \delta \sim 0,08-0,12$ были достигнуты в $\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$. Следует отметить, что в $\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{19}$ были обнаружены только промежуточные значения $\tan \delta \sim 0,08-0,07$. Таким образом, содержание Ti, оптимальное для более высоких потерь, находится в диапазоне $x = 0,5-1$. В целом, можно резюмировать, что в диапазоне частот 8-12 ГГц твердые растворы $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, $x = 0-2$, представляют собой типичный диэлектрик с очень низкими потерями и слабыми магнитными эффектами.

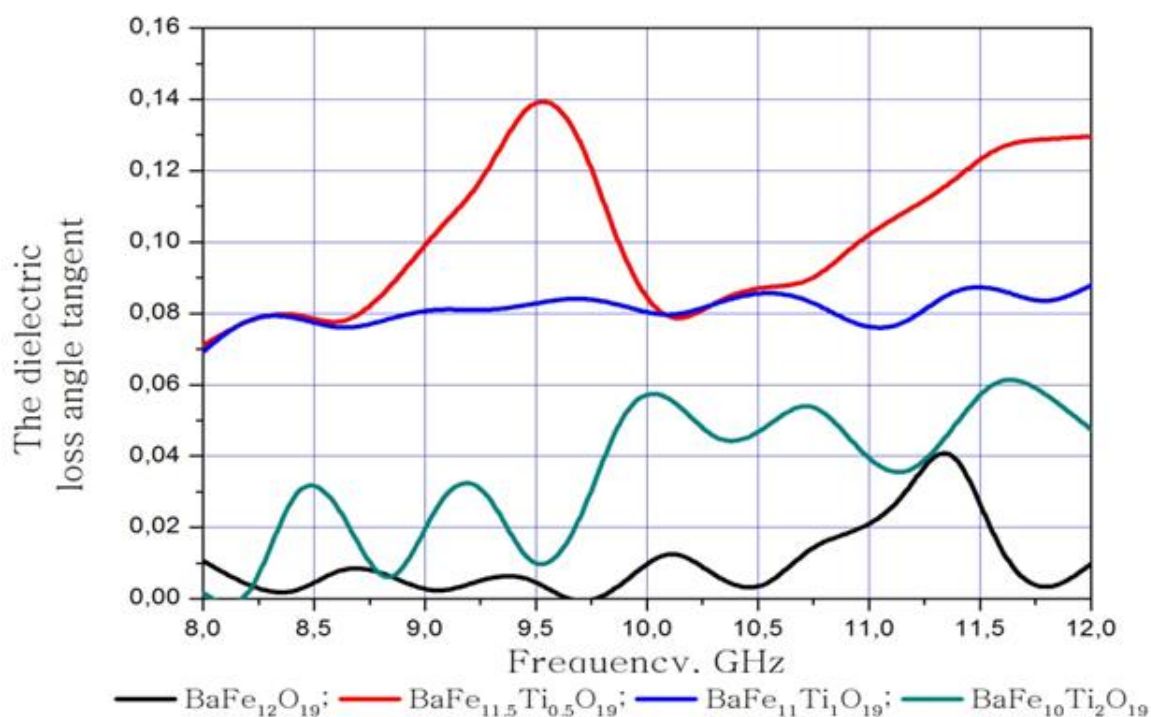


Рисунок 14 – Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты

2.2.1.3 Структура слоев

С практической точки зрения важно рассмотреть свойства отражения / поглощения слоев $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, когда дисперсионные свойства слоя можно настраивать путем изменения толщины. Общая геометрия отражения показана на рисунке 15.

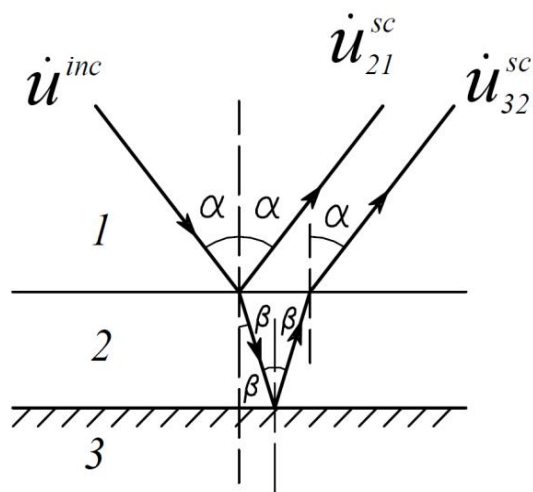


Рисунок 15 – Отражение материала: (1) воздух, (2) слой и (3) подложка

Отражение электромагнитной волны от слоя можно найти из хорошо известного уравнения:

$$\dot{R}_{31} = \frac{i \sqrt{\frac{\dot{\mu}_2}{\dot{\epsilon}_2}} \tan(k_2 d) - 1}{i \sqrt{\frac{\dot{\mu}_2}{\dot{\epsilon}_2}} \tan(k_2 d) + 1},$$

где $\dot{\mu}_2$ - комплексная магнитная проницаемость, $\dot{\epsilon}_2$ - комплексная диэлектрическая проницаемость, k_2 - комплексное волновое число, d - толщина слоя.

На рисунках 16-18 показаны спектры отражения для $\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ и $\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{19}$ соответственно, рассчитанные для нормального падения и нескольких значений толщины. Как видно из рисунка 16, для состава $\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ поглощение очень чувствительно к толщине слоя. Действительно, для толщины слоя 8 и 10 мм обнаружено широкое поглощение > 15 дБ по амплитуде. Относительно промежуточной толщины в 9 мм наблюдаются два резких и сильных пика поглощения величиной ~ 40 и ~ 28 дБ по амплитуде при 9,25 и 10,25 ГГц соответственно. Максимум поглощения появился на частоте 9,25 ГГц, поскольку в этом случае толщина слоя хорошо связана с четвертью длины волны. Второй минимум на частоте 10,25 ГГц вызван взаимодействием входных и вторичных отраженных волн.

Для $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$, как показано на рисунке 17 для тех же значений толщины, спектры отражения, очевидно, различны, и в рассматриваемом диапазоне частот они содержат только одну неглубокую полосу на уровне $-(12-14)$ дБ. Для полос поглощения положение максимума сильно зависит от толщины слоя. Для сравнения, в случае $\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{19}$, рисунок 18, расчеты проводились для относительно тонких слоев. Видно, что отражение ниже 15 дБ можно обеспечить в широком частотном диапазоне 8,25–9 ГГц в слое толщиной 2 мм. Сильный минимум на 8,35 ГГц появляется благодаря толщине, равной четверти длины волны. Два других резких минимума определяются взаимодействием входной волны со второй и третьей отраженными волнами. Таким образом, абсорбционные свойства слоев $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ti}$ могут быть сильно изменены путем соответствующего выбора состава феррита и толщины слоя.

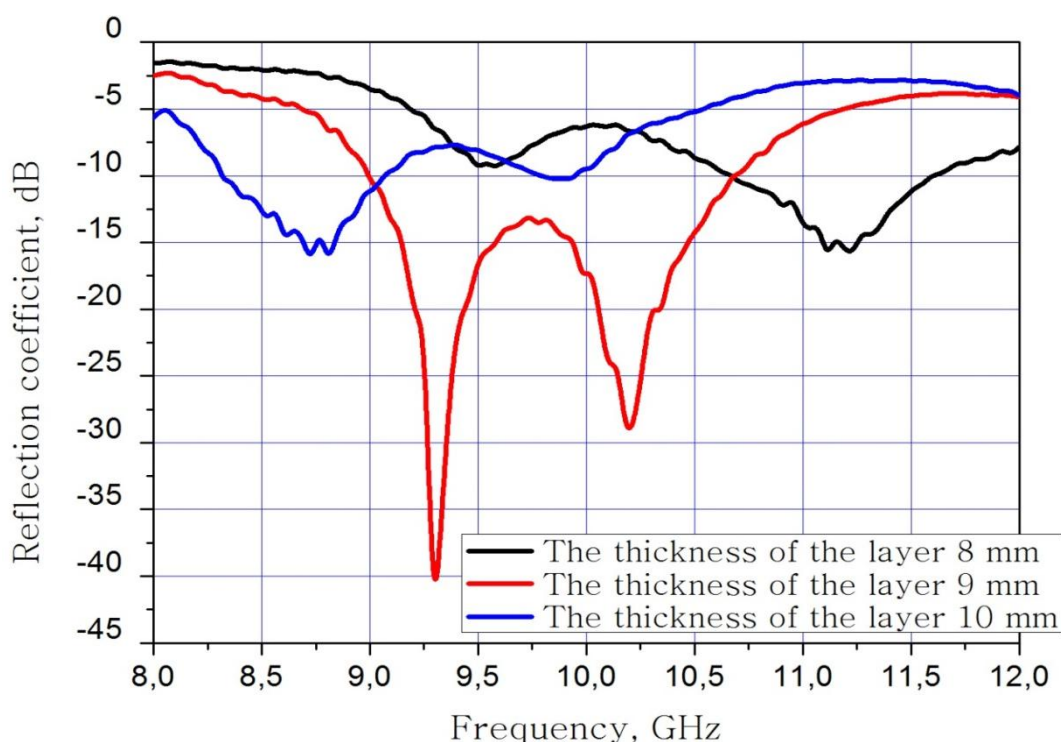


Рисунок 16 – Модуль комплексного коэффициента отражения слоя $\text{BaFe}_{11.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ в зависимости от частоты

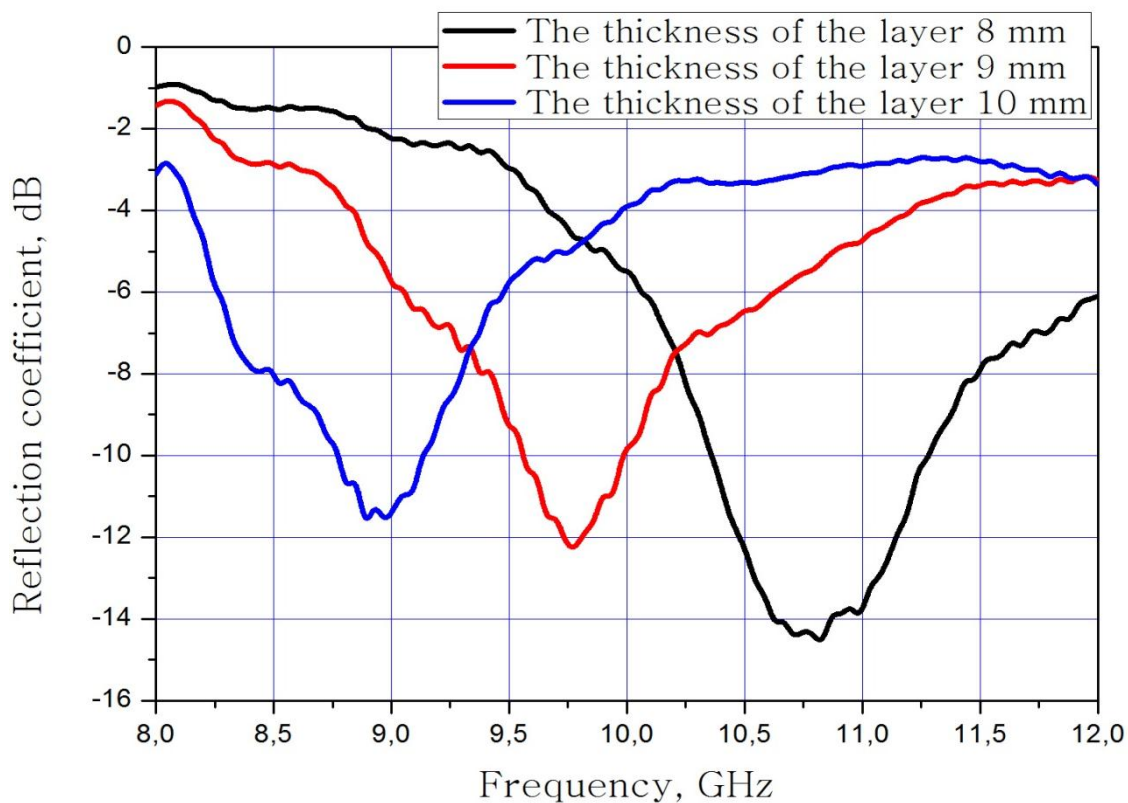


Рисунок 17 – Модуль комплексного коэффициента отражения слоя $BaFe_{11}TiO_{19}$ в зависимости от частоты

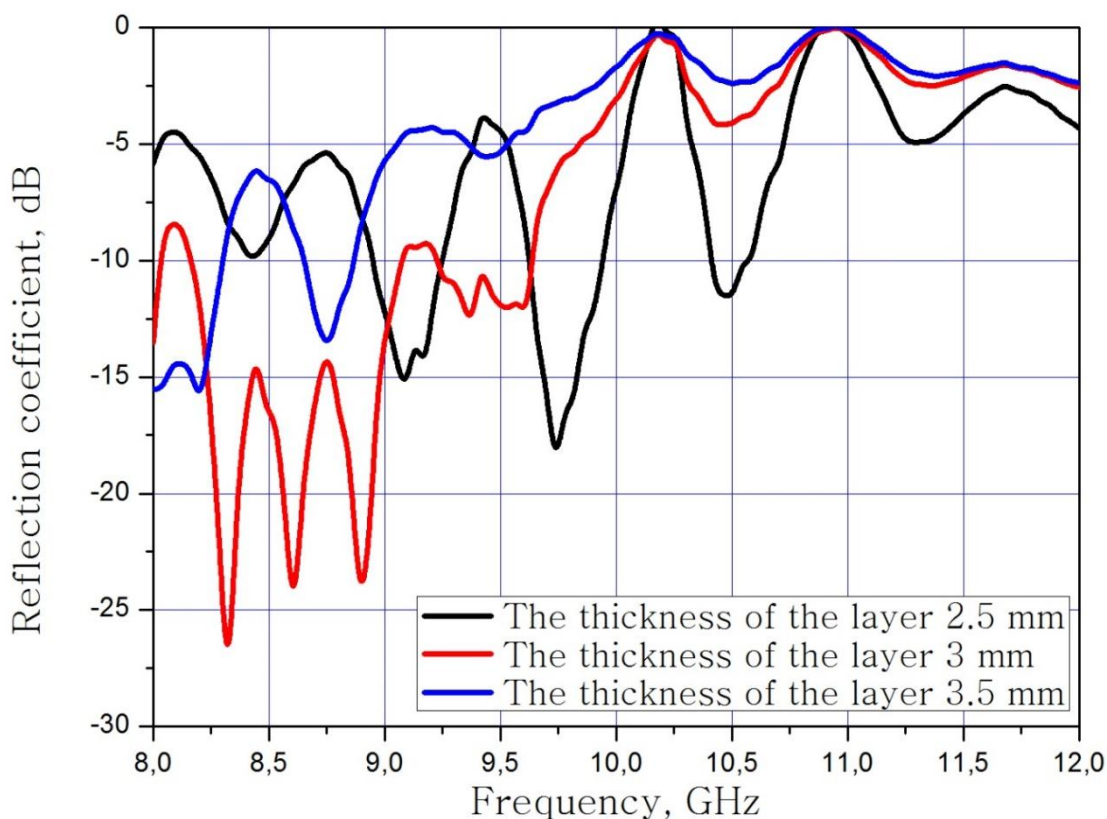


Рисунок 18 – Модуль комплексного коэффициента отражения слоя $BaFe_{10}Ti_2O_{19}$ в зависимости от частоты

2.2.2 Получение монокристаллов $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ методом спонтанной кристаллизации

Готовую шихту из компонентов PbO , $BaCO_3$, TiO_2 , Fe_2O_3 загружали в платиновый тигель. Его помещали в печь и нагревали до температуры $1260\text{ }^\circ\text{C}$. Температуру печи регулировали термопарой, максимально приближенной к нагревателю, что значительно повышало точность регулирования температуры. В начале эксперимента использовали дополнительную (измерительную) термопару (измеряли температуру в непосредственной близости к дну тигля). Эту температуру в течение 3 часов поддерживали с точностью $\pm 0,2\text{ }^\circ\text{C}$. После этого тигель охлаждался до температуры $900\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$. Далее печь выключали и после охлаждения в течение 12 часов выращенные кристаллы извлекали из затвердевшей массы, выщелачивая флюс кипячением в 30 % азотной кислоте. Химический состав кристаллов, полученных в ходе эксперимента, представлен в таблице 3. Рентгенофазовый анализ полученных кристаллов представлен на Рисунке 19.

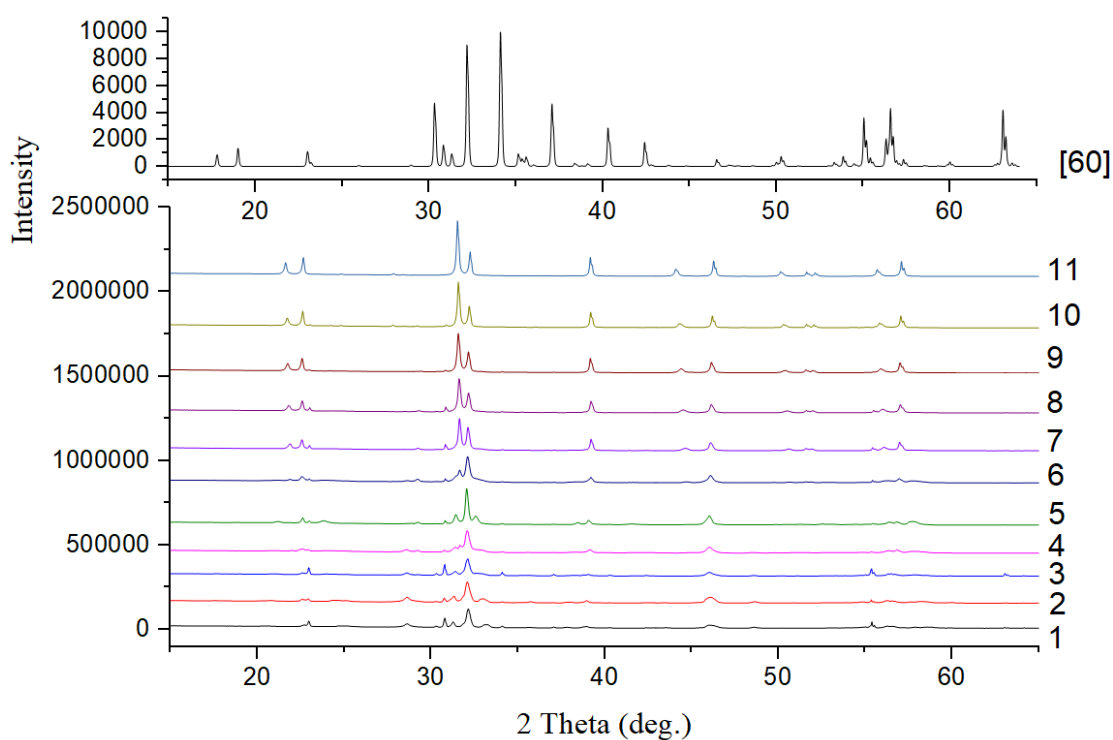


Рисунок 19 – Дифрактограмма полученных образцов (внизу) и дифрактограмма гексаферрита бария из литературы (вверху)

					<i>ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		<i>37</i>

Таблица 3 – Химический состав кристаллов $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ с добавлением PbO полученных методом спонтанной кристаллизации

Формула	Хим. состав, атом. %					x(Ti)	x(Fe)
	O	Ti	Fe	Ba	Pb		
$BaFe_{11}TiO_{19}$	51,14	2,28	41,4	3,32	1,86	0,6	11,4
	51,01	2,03	41,85	3,15	1,96	0,6	11,4
	51,11	2,22	41,33	3,48	1,86	0,6	11,4
	51,08	2,16	41,28	3,49	1,99	0,6	11,4
	51,4	2,81	39,55	3,54	2,71	0,8	11,2
$BaFe_{10}Ti_2O_{19}$	51,1	2,19	41,98	3,67	1,06	0,6	11,4
	50,98	1,95	42,59	3,52	0,96	0,5	11,5
	50,91	1,82	42,99	3,42	0,87	0,5	11,5
	50,9	1,81	42,91	3,33	1,04	0,5	11,5
	50,94	1,89	42,85	3,42	0,89	0,5	11,5
$BaFe_9Ti_3O_{19}$	51,97	3,95	38,64	3,41	2,03	1,1	10,9
	51,69	3,38	40,25	3,29	1,4	0,9	11,1
	52,2	4,4	37,95	3,07	2,38	1,2	10,8
	51,63	3,25	40,57	3,33	1,52	0,9	11,1
	51,45	2,9	40,89	3,38	1,37	0,8	11,2
$BaFe_8Ti_4O_{19}$	51,63	3,27	39,82	3,09	2,18	0,9	11,1
	51,31	2,61	41,52	3,09	1,47	0,7	11,3
	51,42	2,84	41,11	3,26	1,37	0,8	11,2
	51,5	3	40,06	3,27	2,16	0,8	11,2
	51,81	3,63	39,71	3,11	1,74	1,0	11,0
$BaFe_7Ti_5O_{19}$	54,86	9,72	31,8	2,19	1,44	2,8	9,2
	54,49	8,98	33,08	2,15	1,3	2,6	9,4
	59,93	19,87	17,98	1,27	0,96	6,3	5,7
	53,41	6,81	35,47	2,4	1,92	1,9	10,1
	58,7	17,4	21,45	1,64	0,81	5,4	6,6
$BaFe_6Ti_6O_{19}$	54,77	9,54	32,33	2,01	1,35	2,7	9,3
	56,97	13,82	25,75	1,63	1,89	4,2	7,8
	52,56	5,13	37,82	2,25	2,23	1,4	10,6
	56,53	13,06	26,91	1,63	1,88	3,9	8,1
	56,14	12,28	28,54	1,8	1,24	3,6	8,4
$BaFe_5Ti_7O_{19}$	59,44	18,88	2,23	3,11	16,33	10,7	1,3
	59,22	18,44	2,17	3,33	16,84	10,7	1,3
	59,02	18,05	1,92	3,23	17,79	10,8	1,2
	59,24	18,49	2,2	3,24	16,83	10,7	1,3
	59,9	19,8	2,39	3,02	14,9	10,7	1,3
$BaFe_4Ti_8O_{19}$	51,47	2,94	41,43	2,06	2,11	0,8	11,2
	51,48	2,97	41,36	1,82	2,37	0,8	11,2
	51,87	3,75	40,35	1,92	2,11	1,0	11,0
	51,15	2,3	43,85	1,5	1,2	0,6	11,4
	51,31	2,61	41,61	2,15	2,32	0,7	11,3
$BaFe_3Ti_9O_{19}$	53,33	6,66	36,04	1,78	2,19	1,9	10,1
	52,12	4,23	39,51	2,1	2,13	1,2	10,8
	52,15	4,31	39,32	1,81	2,41	1,2	10,8
	51,72	3,43	39,32	1,99	3,54	1,0	11,0
	53,37	6,74	34,17	2,37	3,34	2,0	10,0
$BaFe_2Ti_{10}O_{19}$	53,15	6,3	36,42	1,65	2,48	1,8	10,2
	53,68	7,35	33,79	2,12	3,06	2,1	9,9
	53,9	7,79	33,43	2,01	2,88	2,3	9,7
	53,46	6,93	34,32	2,09	3,2	2,0	10,0
	53,43	6,85	35,17	1,91	2,64	2,0	10,0
$BaFeTi_{11}O_{19}$	59,59	19,18	0,65	2,2	18,38	11,6	0,4
	59,78	19,56	0,81	2,09	17,79	11,5	0,5
	60,1	20,2	0,91	2,1	16,68	11,5	0,5
	60	20	0,83	1,97	17,21	11,5	0,5
	59,54	19,08	0,95	2,04	18,38	11,4	0,6

Исходя из полученных данных можно предположить, что во всех экспериментах были получены гексагональные пластины монокристаллов ферритов. Их количество снижалось по мере увеличения содержания титана в растворе.

Более детальное изучение влияния условий кристаллизации из растворов широкого диапазона концентраций будет предметом дальнейших исследований.

					ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		39

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был синтезирован замещенный титаном гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ методом твердофазного синтеза. В блоке исследования материала определен химический состав, проведен рентгенофазовый анализ, измерены электромагнитные параметры в диапазоне частот 8-12 ГГц. Исследования показали, что увеличение степени замещения Ti при x от 0.5 до 2.0 вызывает рост диэлектрической проницаемости от 3.5 до 6.2 при x = 0.5-1 и до 10.5 при x = 2.0.

Можно предположить, что этот эффект обусловлен увеличением поляризуемости кристалла вследствие включения ионов Ti^{4+} с высокой ионной поляризуемостью. Подобный эффект хорошо известен в оптическом спектральном диапазоне, где включение ионов Ti^{4+} с высокой электронной поляризуемостью в кристаллическую решетку оксида приводит к значительному увеличению показателя преломления [57,58,63]. Однако изменение действительной части магнитной проницаемости в $\text{BaFe}_{11.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ незначительно. Однако в $\text{BaFe}_{11.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ было обнаружено значительное увеличение мнимой части магнитной проницаемости, что должно увеличивать магнитные потери в этом соединении.

Как правило, легирование титаном $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ сильно увеличивает тангенс угла диэлектрических потерь, и, соответственно, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ можно использовать для создания эффективных поглощающих слоев микроволнового диапазона. Поглощающие свойства слоев могут быть оптимизированы для выбранного частотного диапазона путем варьирования состава и толщины. Кроме того, ферриты $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ могут быть использованы в качестве абсорбционных элементов в таких микроволновых устройствах, как фазовращатели, делители мощности и аттенюаторы.

Также были получены образцы $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ методом спонтанной кристаллизации с добавлением PbO в качестве растворителя. Получены предварительные данные о фазовом и химическом составе. Запланировано более детальное изучение влияния условий кристаллизации из растворов

					ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		40

широкого диапазона концентраций полученных ферритов системы
 $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Ti_xO_{19}$.

					ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата		41

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Chen, D. Curie temperature and magnetic properties of aluminum doped barium ferrite particles prepared by ball mill method / D. Chen, I. Harward, J. Baptist, S. Goldman, Z. Celinski // J. Magn. Magn. Mater. – 2015. V. 395. – P. 350–353.
2. Campbell, S.J. A Mössbauer effect study of barium ferrite ball-milled in air / S.J. Campbell, E. Wu, W.A. Kaczmarek, K.D. Jayasuriya // Hyperfine Interact. – 1994. V. 92, № 1. – P. 933–941.
3. Jing, X. Magnetic and dielectric properties of barium ferrite fibers/poly(vinylidene fluoride) composite films / X. Jing, X. Shen, H. Song, F. Song // J. Polym. Res. – 2011. V. 18, № 6. – P. 2017–2021.
4. Kaczmarek, W.A. Surfactant-assisted ball milling of BaFe₁₂O₁₉ ferrite dispersion / W.A. Kaczmarek, B.W. Ninham // Mater. Chem. Phys. – 1995. V. 40, № 1. – P. 21–29.
5. Liu, X.H. Pulsed laser deposition of oriented barium ferrite (BaFe₁₂O₁₉) thin films / X.H. Liu, M.H. Hong, W.D. Song, G.X. Chen, J.F. Chong, J.P. Wang, Y.H. Wu, T.C. Chong // Appl. Phys. A. – 2004. V. 78, № 3. – P. 423–425.
6. Pullar, R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / R.C. Pullar // Prog. Mater. Sci. – 2012. V. 57, № 7. – P. 1191–1334.
7. Wartewig, P. Magnetic properties of Zn- and Ti-substituted barium hexaferrite / P. Wartewig, M.K. Krause, P. Esquinazi, S. Rösler, R. Sonntag // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. V. 192, № 1. – P. 83–99.
8. Geetanjali. Effect of Microwave Processing on Polycrystalline Hard Barium Hexaferrite / Geetanjali, C.L. Dube, S.C. Kashyap, R.K. Kotnala // J. Supercond. Nov. Magn. – 2011. V. 24, № 1. – P. 567–570.
9. Almeida, R.M. Impedance spectroscopy analysis of BaFe₁₂O₁₉ M-type hexaferrite obtained by ceramic method / R.M. Almeida, W. Paraguassu, D.S.

- Pires, R.R. Corrêa, C.W. de Araujo Paschoal // *Ceram. Int.* – 2009. V. 35, № 6. – P. 2443–2447.
10. Capraro, S. Barium ferrite thick films for microwave applications / S. Capraro, J.P. Chatelon, M. Le Berre, H. Joisten, T. Rouiller, B. Bayard, D. Barbier, J.J. Rousseau // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. V. 272–276. – P. E1805–E1806.
 11. Capraro, S. Crystallographic properties of magnetron sputtered barium ferrite films / S. Capraro, M. Le Berre, J.P. Chatelon, B. Bayard, H. Joisten, C. Canut, D. Barbier, J.J. Rousseau // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2004. V. 112, № 1. – P. 19–24.
 12. Shagaev, V.V. Effect of the substrate on the ferromagnetic resonance linewidth in barium ferrite films / V.V. Shagaev // *Tech. Phys.* – 2008. V. 53, № 3. – P. 353–356.
 13. 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 // *J. Alloys Compd.* – 2014. V. 583. – P. 220–225.
 14. Liu, G. Formation and characterization of magnetic barium ferrite hollow fibers with low coercivity via co-electrospun / G. Liu, Z. Zhang, F. Dang, C. Cheng, C. Hou, S. Liu // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. V. 412. – P. 55–62.
 15. Fu, Y.-P. Barium ferrite powders prepared by microwave-induced combustion process and some of their properties / Y.-P. Fu, C.-H. Lin, K.-Y. Pan // *J. Alloys Compd.* – 2004. V. 364, № 1. – P. 221–224.
 16. Yamauchi, T. Barium ferrite powders prepared by microwave-induced hydrothermal reaction and magnetic property / T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakata, H. Mori, T. Chikata, S. Katoh, Y. Wada // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2009. V. 321, № 1. – P. 8–11.
 17. An, G.-H. Barium hexaferrite nanoparticles with high magnetic properties by salt-assisted ultrasonic spray pyrolysis / G.-H. An, T.-Y. Hwang, J. Kim, J.

- Kim, N. Kang, S. Kim, Y.-M. Choi, Y.-H. Choa // J. Alloys Compd. – 2014. V. 583. – P. 145–150.
18. Aydogan, E. Morphology and magnetic properties of barium hexaferrite ceramics synthesized in xwt% NaCl-(100-x) wt% KCL molten salts / E. Aydogan, S. Kaya, A.F. Dericioglu // Ceram. Int. – 2014. V. 40, № 1, Part B. – P. 2331–2336.
 19. Dursun, S. Comparison of the structural and magnetic properties of submicron barium hexaferrite powders prepared by molten salt and solid state calcination routes / S. Dursun, R. Topkaya, N. Akdoğan, S. Alkoy // Ceram. Int. – 2012. V. 38, № 5. – P. 3801–3806.
 20. Qiu, J. Crystal structure and magnetic properties of barium ferrite synthesized using GSPC and HEBM / J. Qiu, M. Gu // J. Alloys Compd. – 2006. V. 415, № 1. – P. 209–212.
 21. Ren, P. Influence of heat treatment conditions on the structure and magnetic properties of barium ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hollow microspheres of low density / P. Ren, J. Guan, X. Cheng // Mater. Chem. Phys. – 2006. V. 98, № 1. – P. 90–94.
 22. Rashad, M.M. Synthesis and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Powders Using Organic Acid Precursor Method / M.M. Rashad, I.A. Ibarhim // J. Supercond. Nov. Magn. – 2013. V. 26, № 5. – P. 1639–1644.
 23. Liu, Y. Efficiency and purity control in the preparation of pure and/or aluminum-doped barium ferrites by hydrothermal methods using ferrous ions as reactants / Y. Liu, M.G.B. Drew, J. Wang, M. Zhang, Y. Liu // J. Magn. Magn. Mater. – 2010. V. 322, № 3. – P. 366–374.
 24. Jacobo, S.E. Synthesis of ultrafine particles of barium ferrite by chemical coprecipitation / S.E. Jacobo, C. Domingo-Pascual, R. Rodriguez-Clemente, M.A. Blesa // J. Mater. Sci. – 1997. V. 32, № 4. – P. 1025–1028.
 25. Zhang, W. Influence of citric acid on the morphology and magnetic properties of barium ferrite thin films / W. Zhang, H. Tang, B. Peng, W. Zhang // Appl. Surf. Sci. – 2010. V. 257, № 1. – P. 176–179.

26. Wittenauer, M.A. Growth and characterization of high purity single crystals of barium ferrite /M.A. Wittenauer, J.A. Nyenhuis, A.I. Schindler, H. Sato, F.J. Friedlaender, J. Truedson, R. Karim, C.E. Patton // J. Cryst. Growth. – 1993. V. 130, № 3. – P. 533–542.
27. Guo, Q. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of microwave absorbing coatings on magnesium alloy in 3.5wt.% NaCl solution / Q. Guo, K. Du, X. Guo, F. Wang // Electrochim. Acta. – 2013. V. 98. – P. 190–198.
28. Molaei, M.J. Investigation on the Effects of Milling Atmosphere on Synthesis of Barium Ferrite/Magnetite Nanocomposite / M.J. Molaei, A. Ataie, S. Raygan, S.J. Picken, F.D. Tichelaar // J. Supercond. Nov. Magn. – 2012. V. 25, № 2. – P. 519–524.
29. Tehrani, M.K. Wideband electromagnetic wave absorber using doped barium hexaferrite in Ku-band / M.K. Tehrani, A. Ghasemi, M. moradi, R.S. Alam // J. Alloys Compd. – 2011. V. 509, № 33. – P. 8398–8400.
30. Anand, S. Preparation, Characterization and Magnetic Properties of BaZrFe₁₁O₁₉ Nanoparticles via Sol-Gel Auto Combustion Method / S. Anand, N. Vinnarasi, S. Pauline // Mater. Today Proc. – 2019. V. 8. – P. 231–238.
31. Jazirehpour, M. Modified sol–gel synthesis of nanosized magnesium titanium substituted barium hexaferrite and investigation of the effect of high substitution levels on the magnetic properties / M. Jazirehpour, M.H. Shams, O. Khani // J. Alloys Compd. – 2012. V. 545. – P. 32–40.
32. Hu, S.L. Synthesis and properties of barium ferrite nano-powders by chemical co-precipitation method / S.L. Hu, J. Liu, H.Y. Yu, Z.W. Liu // J. Magn. Mater. – 2019. V. 473. – P. 79–84.
33. Rana, K. Investigation of cobalt substituted M-type barium ferrite synthesized via co-precipitation method for radar absorbing material in Ku-band (12–18GHz) / K. Rana, P. Thakur, M. Tomar, V. Gupta, A. Thakur // Ceram. Int. – 2018. V. 44, № 6. – P. 6370–6375.
34. Mariño-Castellanos, P.A. Structural and magnetic study of the Ti⁴⁺-doped barium hexaferrite ceramic samples: Theoretical and experimental results /

					<i>ЮУрГУ - 22.02.04.2019.158 ПЗ ВКР</i>	<i>Лист</i>
<i>Изм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Подпись</i>	<i>Дата</i>		45

- P.A. Mariño-Castellanos, A.C. Moreno-Borges, G. Orozco-Melgar, J.A. García, E. Govea-Alcaide // *Phys. B Condens. Matter.* – 2011. V. 406, № 17. – P. 3130–3136.
35. Мочалов И.В. Выращивание оптических кристаллов. Конспект лекций. Часть 2 / И.В. Мочалов – СПб.: изд-во НИУ ИТМО, 2012. – 122 с.
36. Случинская И. А. Основы материаловедения и технологии полупроводников / И. А. Случинская. – М.: изд-во Мир, 2002. – 376 с.
37. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов / С.А. Медведев – М.: ВШ, 1970. – 576 с.
38. Мосс Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. – М.: изд-во Мир, 1976. – 431 с.
39. Handoko, E. Measurement of complex permittivity and permeability of hexagonal ferrite composite material using a waveguide in microwave band / E. Handoko, A.M. Mangasi, S. Iwan, M. Randa, M. Alaydrus // 2016 International Conference on Radar, Antenna, Microwave, Electronics, and Telecommunications (ICRAMET). – 2016. – P. 28–30.
40. Dimri, M.C. Magnetic and dielectric properties of pure and doped barium hexaferrite nanoparticles at microwave frequencies / M.C. Dimri, R. Stern, S.C. Kashyap, K.P. Bhatti, D.C. Dube // *Phys. status solidi.* – 2009. V. 206, № 2. – P. 270–275.
41. Ebara, H. Measurement method of complex permittivity and permeability for a powdered material using a waveguide in microwave band / H. Ebara, T. Inoue, O. Hashimoto // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2006. V. 7, № 1. – P. 77–83.
42. Tong, L. Determining the complex permittivity of powder materials from 1-40GHz using transmission-line technique / L. Tong, H. Zha, Y. Tian // 2013 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium - IGARSS. – 2013. – P. 1380–1382.

43. Hoefler, W.J.R. The Transmission-Line Matrix Method - Theory and Applications / W.J.R. Hoefler // IEEE Trans. Microw. Theory Tech. – 1985. V. 33, № 10. – P. 882–893.
44. Bulja, S. Planar transmission line method for measurement of dielectric constants of liquid crystals in 60 GHz band / S. Bulja D. Mirshekar-Syahkal, M. Yazdanpanahi, R. James, S.E. Day, F.A. Fernández // 2009 Asia Pacific Microwave Conference. – 2009. – P. 341–344.
45. Narayanan, P.M. Microstrip Transmission Line Method for Broadband Permittivity Measurement of Dielectric Substrates / P.M. Narayanan // IEEE Trans. Microw. Theory Tech. – 2014. V. 62, № 11. – P. 2784–2790.
46. Knott, E.F. Dielectric constant of plastic foams / E.F. Knott // IEEE Trans. Antennas Propag. – 1993. V. 41, № 8. – P. 1167–1171.
47. Nicolson, A.M. Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques / A.M. Nicolson, G.F. Ross // IEEE Trans. Instrum. Meas. – 1970. V. 19, № 4. – P. 377–382.
48. Obradors, X. X-ray analysis of the structural and dynamic properties of BaFe₁₂O₁₉ hexagonal ferrite at room temperature / X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, D. Samaras, J.C. Joubert // J. Solid State Chem. – 1985. V. 56, № 2. – P. 171–181.
49. Vinnik, D.A. Ti-Substituted BaFe₁₂O₁₉ Single Crystal Growth and Characterization / D.A. Vinnik, D.A. Zhrebtssov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, N.S. Perov, A.S. Semisalova, I. V Krivtsov, L.I. Isaenko, G.G. Mikhailov, R. Niewa // Cryst. Growth Des. – 2014. V. 14, № 11. – P. 5834–5839.
50. Vinnik, D.A. Growth, structural and magnetic characterization of Co- and Ni-substituted barium hexaferrite single crystals / D.A. Vinnik, D.A. Zhrebtssov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, A.S. Semisalova, D.M. Galimov, S.A. Gudkova, I. V Chumanov, L.I. Isaenko, R. Niewa // J. Alloys Compd. – 2015. V. 628. – P. 480–484.

51. Vinnik, D.A. Tungsten substituted BaFe₁₂O₁₉ single crystal growth and characterization / D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, A.K. Yakushechkina, A.S. Semisalova, S.A. Gudkova, A.N. Anikeev, N.S. Perov, L.I. Isaenko, R. Niewa // Mater. Chem. Phys. – 2015. V. 155. – P. 99–103.
52. Vinnik, D.A. Cu-substituted barium hexaferrite crystal growth and characterization / D.A. Vinnik, A.Y. Tarasova, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S.A. Gudkova, S. Nemrava, A.K. Yakushechkina, A.S. Semisalova, L.I. Isaenko, R. Niewa // Ceram. Int. – 2015. V. 41, № 7. – P. 9172–9176.
53. Vinnik, D.A. Growth, structural and magnetic characterization of Al-substituted barium hexaferrite single crystals / D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, M. Bischoff, N.S. Perov, A.S. Semisalova, I. V Krivtsov, L.I. Isaenko, G.G. Mikhailov, R. Niewa // J. Alloys Compd. – 2014. V. 615. – P. 1043–1046.
54. Mallick, K.K. Dielectric properties of M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation / K.K. Mallick, P. Shepherd, R.J. Green // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. V. 27, № 4. – P. 2045–2052.
55. Yin, L. Preparation and microwave-absorbing property of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles and BaFe₁₂O₁₉/Fe₃C/CNTs composites / L. Yin, T. Chen, S. Liu, Y. Gao, B. Wu, Y. Wei, G. Li, X. Jian, X. Zhang // RSC Adv. – 2015. V. 5, № 111. – P. 91665–91669.
56. He, H. Improved microwave absorption and electromagnetic properties of BaFe₁₂O₁₉-poly(vinylidene fluoride) composites by incorporating reduced graphene oxides / H. He, F. Luo, N. Qian, N. Wang // J. Appl. Phys. – 2015. V. 117, № 8. – P. 85502.
57. Atuchin, V.V. Crystallographic, ferroelectric and optical properties of TiO₂-doped LiNbO₃ crystals / V.V. Atuchin, C.C. Ziling, D.P. Shipilova, N.F. Beizel // Ferroelectrics. – 1989. V. 100, № 1. – P. 261–269.

58. Atuchin, V.V. Waveguide formation mechanism generated by double doping in ferroelectric crystals / V.V. Atuchin, C.C. Ziling, I. Savatinova, M.N. Armenise, V.M.N. Passaro // *J. Appl. Phys.* – 1995. V. 78, № 12. – P. 6936–6939.
59. Ji, H. Cation Substitution Dependent Bimodal Photoluminescence in Whitlockite Structural $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ($0 \leq x \leq 2$) Solid Solution Phosphors / H. Ji, Z. Huang, Z. Xia, M.S. Molokeev, V. V Atuchin, S. Huang // *Inorg. Chem.* – 2014. V. 53, № 20. – P. 11119–11124.
60. Ji, H. Phase Transformation in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ via the Controlled Quenching and Increased Eu^{2+} Content: Identification of New Cyan-Emitting α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor / H. Ji, Z. Huang, Z. Xia, M.S. Molokeev, M. Chen, V. V Atuchin, M. Fang, Y. Liu, X. Wu // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2015. V. 98, № 10. – P. 3280–3284.
61. Wei, Y. Structural evolution induced preferential occupancy of designated cation sites by Eu^{2+} in $\text{M}_5(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Y}, \text{Mn}$) phosphors / Y. Wei, C.C. Lin, Z. Quan, M.S. Molokeev, V. V Atuchin, T.-S. Chan, Y. Liang, J. Lin, G. Li // *RSC Adv.* – 2016. V. 6, № 62. – P. 57261–57265.
62. Li, J. Ni–Ti equiatomic co-substitution of hexagonal M-type $\text{Ba}(\text{NiTi})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ ferrites / J. Li, H. Zhang, V.G. Harris, Y. Liao, Y. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2015. V. 649. – P. 782–787.
63. Korotkov, A.S. Prediction of refractive index of inorganic compound by chemical formula / A.S. Korotkov, V. V Atuchin // *Opt. Commun.* – 2008. V. 281, № 8. – P. 2132–2138.
64. Townes, W.D. The crystal structure and refinement of ferromagnetic barium ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / W.D. Townes, J.H. Fang, A.J. Perrota // *Z. Kristallogr.* – 1967. – V. 125. – P. 437–449.