

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»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

_____ (Михайлов Г.Г.)

_____ 2019 г.

СОЗДАНИЕ МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{V}_2\text{O}_3$

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–22.03.01.2019.035.ПЗ ВКР

Руководитель работы (д.х.н., доцент)

_____ (Винник Д.А.)

_____ 2019 г.

Автор выпускной работы
студентка группы П - 436

_____ (Сандер Е.Е.)

_____ 2019г.

Нормоконтролер (проф., к.т.н.)

_____ (Кузнецов Ю.С.)

_____ 2019 г.

Челябинск 2019

Аннотация

Сандер Е.Е

Создание методики получения композита
 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{V}_2\text{O}_3$

Челябинск: ЮУрГУ, П–436, 2019, с. 30

табл. 4, ил. 11, библиогр. список – 26 наим.

В данной выпускной квалификационной работе была рассмотрена методика получения композитов на основе гексаферрита бария и оксида бора.

Для подготовки композитов использовали двухстадийный метод твердофазного. Первый этап состоял из получения $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из оксида железа Fe_2O_3 и карбоната бария BaCO_3 , смешанных в необходимых пропорциях, компактирования и спекания с последующим измельчением. Следующий этап заключался в добавлении к уже полученному порошку гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ некоторого количества оксида бора V_2O_3 и выполнения повторного процесса твердофазного синтеза.

Далее исследовали морфологию и химический состав образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM 7001F) с энергодисперсионным анализатором (Oxford Instruments). Затем проводили рентгенофазовый анализ на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Также измеряли электрическое сопротивление при различных напряжениях постоянного тока (вольт-омические характеристики) прибором МІС-2500 (измеритель сопротивления, увлажненности и степени старения электроизоляции).

Проанализировали полученные данные и выявили образец, обладающий наилучшими механическими характеристиками.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	5
1.1 Ферриты их свойства и применение.....	5
1.1.1 Свойства ферритов.....	5
1.1.2 Ферритовые приборы.....	6
1.2 Гексаферрит бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$).....	11
1.3 Методы получения гексаферрита бария	14
1.3.1 Керамический метод	14
1.3.2 Золь-гель метод	14
1.3.3 Гидротермальный метод.....	15
1.3.4 Выращивание монокристаллов из раствора	15
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	17
2.1 Синтез образцов.....	17
2.2 Методика подготовки образцов	19
2.3 Исследование композиционных материалов гексаферрита бария с добавлением оксида бора	19
2.3.1 Морфология (растровый электронный микроскоп)	19
2.3.2 Изучение химического состава и рентгенофазовый анализ	21
2.3.3 Измерение электрического сопротивления	23
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	26
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	27

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной проблемой современной химии твердого тела является создание новых материалов. Получение материалов с уникальными свойствами происходит благодаря усложнению их состава. Методика синтеза новых веществ открывает безграничные возможности для модификации свойств.

Такие материалы как гексагональные ферриты М-типа, а в частности гексаферрит бария и его производные, привлекают многих исследователей своими универсальными свойствами, такими как: анизотропия свойств, высокая коэрцитивная сила, высокая частота ферромагнитного резонанса, низкие потери на вихревые токи, высокой температурой Кюри, высокой химической стабильностью, устойчивостью к коррозии и так далее.

Из-за постоянного растущего спроса на материалы с хорошей поглощающей способностью, например, СВЧ – излучение, предпринимались попытки модифицировать магнитные свойства гексаферритов бария путем замещения ионов железа соответствующими магнитными и немагнитными катионами. Частотные параметры ферритов обычно улучшаются путем легирования, что снижает их электропроводность и потери вихревых токов, а также создает необходимую микроструктуру.

Кроме того, изменение свойств зависит также от способа получения и условий обработки. Замещение ионов Fe^{3+} приведет к изменению магнитных свойств гексаферрита бария, например, намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и анизотропии. Магнитные свойства также могут быть изменены путем изменения микроструктуры.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Ферриты их свойства и применение

Ферриты представляют собой соединения окиси железа с окислами других металлов и приобретают, после соответствующей термической обработки разнообразные магнитные и электрические свойства [1].

Известно несколько типов структур, которые при наличии в них парамагнитных ионов группы железа и других переходных элементов обладают ферромагнитными свойствами. К таким структурам относятся структуры типа: шпинели, магнетоплюмбита (гексагональные ферриты), граната, перовскита (ортоферриты).

Ферриты первых трех типов структур применяют на практике, их строение и свойства относительно хорошо изучены. Ферриты со структурой перовскита практического применения пока не нашли.

Ферриты – ионные соединения, в которых анионом является кислород. При описании кристаллических решеток ионных соединений можно исходить из принципа плотнейшей упаковки анионов, так как размеры последних, как правило, значительно больше размеров катионов.

Анионы могут образовать плотнейшую упаковку по одному из возможных типов, а катионы располагаются в пустотах, образующихся при укладке анионов [2].

1.1.1 Свойства ферритов

Анизотропия – это зависимость свойств материала от направления. Материал считается изотропным, когда его свойства во всех направлениях одинаковые. Если же с изменением направления свойства материала изменяются, материал считается анизотропным.

Намагниченность насыщения. Магнитный момент в ферромагнетиках обусловлен спинами 3d-электронов, вследствие положительного обменного взаимодействия обуславливает внутри одного магнитного домена взаимно-параллельное расположение спинов и даже при отсутствии внешнего магнитного поля вызывает намагниченность, равную намагниченности насыщения. Это явление схематично показано на рисунке 1.

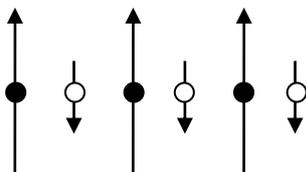


Рисунок – 1 Схематическая модель ферромагнитного расположения спинов

У антиферромагнетиков из-за отрицательного обменного взаимодействия спины расположенных рядом магнитных катионов антипараллельны, вследствие чего они взаимно компенсируются и внешне намагниченность не обнаруживается. В противоположность этому у ферритов спины магнитных ионов хотя и

расположены, так же, как и у антиферромагнетиков, но вследствие различия в величинах противоположно направленных спинов, а также в их числах взаимной компенсации не происходит и в целом эта разность появляется как намагниченность насыщения. Температурная зависимость намагниченности насыщения будет отлична от температурной зависимости, наблюдаемой у ферромагнетиков. В этом заключается основная особенность ферромагнетизма.

Как известно, при температуре ниже точки Кюри ферромагнетик состоит из небольших областей, называемых магнитными доменами. Благодаря положительному обменному взаимодействию спины внутри каждого отдельного домена располагаются параллельно и принимают, таким образом, некоторое определенное направление. Хотя каждый домен намагничен в определенном направлении до насыщения, если усреднить векторы намагниченности всех доменов, то в целом намагниченность вещества может оказаться равной нулю и внешне проявляться не будет. Если взаимодействовать извне, то векторы намагниченности каждого домена будут ориентированы в направлении приложенного магнитного поля; таким образом проявится намагниченность. Направления векторов намагниченности обусловлены такими факторами, как кристаллографическая магнитная анизотропия, анизотропия вследствие магнитострикции и механических напряжений, анизотропия вызванная размагничивающим полем. Эти факторы важны при определении магнитной проницаемости и коэрцитивной силы материалов [3].

1.1.2 Ферритовые приборы

Монокристаллы ферритов применяются в СВЧ приборах, аппаратуре магнитной записи, вычислительной технике и оптических приборах. В СВЧ приборах они выполняют функцию высокочастотного резонатора (фильтры, микромодуляторы, дискриминаторы), нелинейного элемента (ограничители, усилители), гиротропной (циркуляторы, фильтры) или замедляющей среды (линии задержки). В аппаратуре магнитной записи сердечники из монокристаллов в виде магнитных головок служат для записи и воспроизведения сигналов видеодиапазона. В вычислительной технике на основе монокристаллических пластин и пленок создаются интегральные схемы, в которых носителем информации являются отдельные домены (магнитные «пузырьки»). В оптических приборах монокристаллические элементы выполняют роль магнитоактивной гиротропной среды в фарадеевских модуляторах, вентилях и циркуляторах. В настоящей главе рассмотрены некоторые примеры применения монокристаллов ферритов в указанных областях радиоэлектроники [4].

Фильтры

Намагниченный до насыщения феррит при воздействии гармонического сигнала в динамическом отношении подобен колебательному контуру [5]. Колебательные свойства переменной намагниченности ферритомagneticных кристаллов используется для синтеза резонансных систем [6]. Наиболее характерными представителями таких систем являются перестраиваемые гиромagneticные фильтры [7].

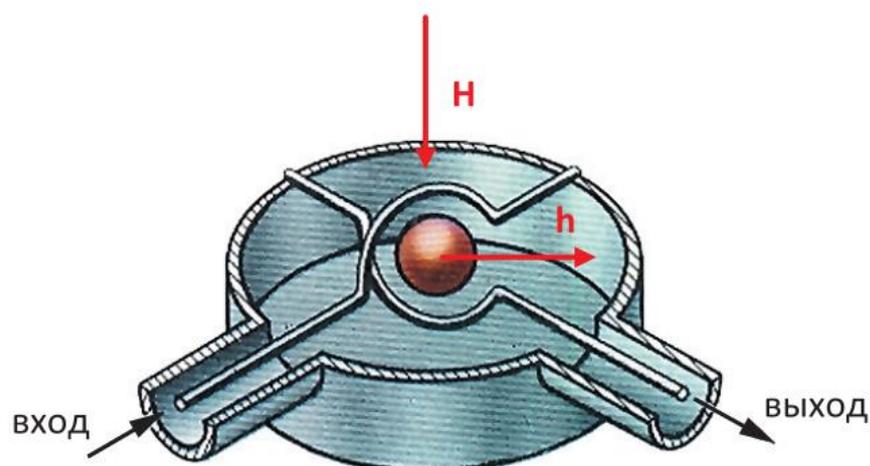


Рисунок – 2 Резонансное звено в гиромагнитном резонаторе [7]

Основным элементом гиромагнитного фильтра является ферритовый монокристаллический резонатор. В фильтрах он используется как линейный элемент. При воздействии переменного магнитного поля СВЧ с линейной поляризацией в резонаторе возбуждается переменная намагниченность, которая в силу тензорного характера восприимчивости имеет две взаимноортогональные составляющие. Одна составляющая переменной намагниченности совпадает по направлению с возбуждающим полем. Поскольку переменная намагниченность однородна, то в квазикристаллическом приближении сферический ферритовый резонатор эквивалентен двум точечным диполям с ортогональными моментами, лежащими в центре сферы и в плоскости, нормальной к направлению постоянного магнитного поля.

Полосно – заграждающие (режекторные) фильтры

Простейший режекторный фильтр [8–10] может быть образован последовательным включением витка с ферритовым резонатором непосредственно в линию передачи или в индуктивное плечо фильтра нижних частот. Если характеристики полосно-заграждающих фильтров определяются только диагональными компонентами тензора восприимчивости, то при линейной поляризации СВЧ магнитных полей таких фильтров взаимны.

В независимых режекторных фильтрах наряду с параметрическими нелинейными процессами при повышенных уровнях мощности возможна и термическая неустойчивость, обусловленная разогревом резонатора и зависимостью его частоты от температуры [10].

Полосно-пропускающие (полосные) фильтры

Простейший полосной фильтр состоит из ферритового резонатора и системы связи (скрещенные витки). Конструктивно более удобно, когда полоски витков либо параллельны, либо ортогональны (параллельны или ортогональны переменные поля, возбуждаемые витками). Передаточные характеристики обоих

вариантов в приближении равенства диагональных и недиагональных компонентов тензора практически одинаковы [11].

Обычно волновые полосовые фильтры представляют собой два короткозамкнутых волновода, имеющих общий элемент связи в виде ферритового резонатора. Волноводы располагаются таким образом, чтобы связь с ферритовым резонатором осуществлялась, как было сказано выше, посредством либо ортогональных переменных магнитных полей, либо параллельных [4].

Ограничители мощности

В основе работы пассивных ферритовых ограничителей мощности лежат нелинейные процессы. В отличие от «линейных» приборов – фильтров и циркуляторов, в ограничителях используется уменьшение высокочастотной восприимчивости монокристаллов за порогом спиновой нестабильности при возрастании амплитуды переменного магнитного поля [12].

По типу нелинейных процессов ограничители делятся на четыре группы:

- ограничители, работающие при совпадении резонансов;
- ограничители, использующие дополнительное поглощение при поперечном намагничивающем поле;
- ограничители, работающие за счет насыщения основного резонанса;
- ограничители, использующие поглощение при продольном намагничивающем поле.

Ниже представлен пример одного из типов таких ограничителей.

Конструкция *ограничителей, использующих дополнительное поглощение при поперечном намагничивающем поле*, обычно представляет собой отрезок стандартного прямоугольного волновода с ферритовой пластиной [13] на узкой стенке волновода, намагниченной поперечным полем [14]. Для уменьшения зависимости пороговой мощности от напряженности поля последнее прикладывают под углом к СВЧ магнитному полю [15]. Уровень ограничителя может быть понижен, а динамический диапазон расширен повышением концентрации СВЧ поля внутри феррита из-за уменьшения высоты волновода, применения резонатора [16] или диэлектриков.

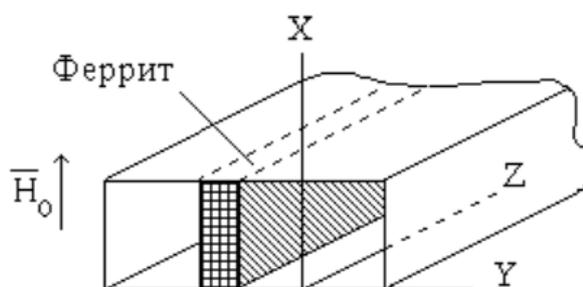


Рисунок – 3 Прямоугольный волновод с ферритовой пластинкой [13]

Уровень ограничения может быть существенно уменьшен концентрацией магнитного поля с помощью тонкого металлического проводника, проходящего сквозь ферритовый образец, например цилиндр [14], причем концы проводника

должны быть гальванически связаны с верхней и нижней стенками волновода. Плунжер позволяет установить максимум электрического поля в области проводника.

Циркуляторы

Ферритовый циркулятор – представляет собой коаксиальный или волноводный тройник, внутри которого располагается ферритовый вкладыш, находящийся в постоянном магнитном поле.

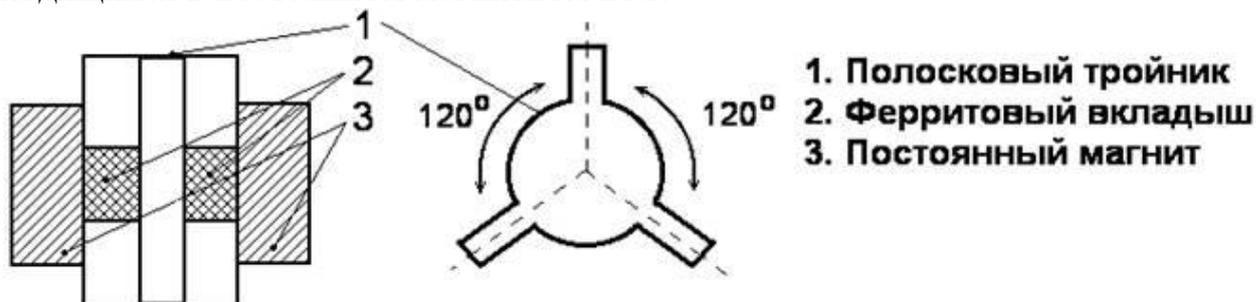


Рисунок – 4 Устройство коаксиального циркулятора [17]

На СВЧ при отсутствии постоянного магнитного поля начальная магнитная проницаемость феррита близка к единице. Анизотропные свойства феррита проявляются при внесении в его поле постоянного магнита. Постоянным магнитное поле создается двумя магнитами, расположенными снаружи по обе стороны полоскового тройника. Путем подбора геометрических размеров и параметров вкладыша, а также регулировкой напряженности магнитного поля получают необходимые электрические параметры циркулятора в заданной полосе частот [17].

Необходимость в создании таких циркуляторов связана с развитием в космическую радиосвязь и радиоастрономию сверхчувствительных приемных систем СВЧ (охлаждаемые параметрические усилители), использование электроники СВЧ в народном хозяйстве и медицине потребуют ещё более широкого применения техники и приборов СВЧ [4].

Оптические приборы

Высокая прозрачность магнитных кристаллов и большая величина магнитооптических эффектов позволили создать на их основе модуляторы света, вентили, циркуляторы и другие оптические приборы. Магнитооптические приборы обладают преимуществами по сравнению с электрооптическими (малые управляющие мощности, малые размеры) [4].

Фарадеевские радиочастотные модуляторы

«Классический» вариант фарадеевского модулятора светового излучения состоит из поляризатора и анализатора, и магнитооптически активного вещества, выполненного в форме цилиндра или тонкого диска. Размеры диска $Y_3Fe_5O_{12}$ значительно меньше размеров цилиндра из кварца или тяжелого флинта, однако управляющее магнитное поле имеет такую же величину из-за больших размагничивающих полей. Для уменьшения «гистерезисного» сопротивления к магнитооптически активному кристаллу прикладывается, кроме продольного

поля, постоянное поперечное магнитное поле, достаточное для насыщения образца [18].

Фарадеевские СВЧ модуляторы

Частоту модуляции можно значительно повысить, если использовать процессию магнитного момента при ферромагнитном или парамагнитном резонансе. Для возбуждения резонанса диск (сферу) помещают в отрезок прямоугольного резонатора (волновода). Коэффициент модуляции таких устройств не высок и лежит в пределах 0,1–5% [19].

Помимо вышперечисленных оптических приборов, в технике также применяют модуляторы с наклонным магнитным образцом [20] и модуляторы света на эффекте двулучепреломления, вентили, циркуляторы, оптрона [21]

Устройства памяти

Запоминающие устройства (ЗУ) на планарных магнитных элементах из монокристаллов ферритов отличаются повышенной плотностью записи информации и функциональными возможностями по сравнению с ЗУ на магнитных сердечниках. Для записи информации может быть использован термомагнитооптический [22, 23], термомагнитострикционный [24] эффекты, наблюдающиеся вблизи критических точек вещества (точка компенсации, точка Кюри) и при низких температурах, а также цилиндрические домены (магнитные «пузырьки»). Разрабатываются магнитооптические ЗУ на основе почти скомпенсированных ферритогранатов с высокой скоростью записи и считывания [4].

В основе работы «пузырьковых» приборов лежит управление перемещения цилиндрическими доменами в тонких пластинах, изготовленных из монокристаллов одноосных магнитных материалов. Основными параметрами одноосных материалов, определяющими применимость их в «пузырьковых» приборах, являются намагниченность насыщения, энергия анизотропии и магнитострикции, коэрцитивность доменной стенки и др. От этих параметров зависит стабильное состояние цилиндрических доменов, их размер и подвижность [4].

Материалы для «пузырьковых» приборов

Феррогранаты. Многокомпонентные РЗ феррогранаты, благодаря малой намагниченности и одноосной анизотропии имеют диаметр цилиндрического домена около 6 мкм. Температурно стабильные материалы. Магнитострикция РЗ гранатов приводит к уменьшению подвижности ЦД. Результирующие константы можно скомпенсировать и получить нулевую магнитострикцию, если в кристалл ввести ионы положительной и отрицательной магнитострикцией [25].

Ортоферриты. Магнитные параметры твердых растворов Sm – Tb, Sm – Er ортоферритов существенно зависят от температуры из-за близости к области переориентации [26].

Гексаферриты. Низкие подвижности цилиндрических доменов в гексаферритах и трудности получения крупных, совершенных монокристаллов ограничивают применение их в «пузырьковых» приборах.

Магнитные головки

Магнитные головки из ферритовых материалов применяются для записи, воспроизведения и стирания сигналов звукового и видеодиапазонв в магнитофонах, а также для записи ЭВМ. По сравнению с металлическими ферритовые головки обладают большей твердостью и высоким удельным сопротивлением. Основным недостатком магнитных головок из поликристаллических ферритов является малый срок службы, связанный с выкрашиванием кристаллитов (зерен) в области магнитного зазора и сопутствующим ему ухудшением электромагнитных параметров, в частности частотных характеристик. Поэтому обычные поликристаллические материалы используют в основном лишь в стирающих головках. Для звукозаписи и воспроизведения служат специальные высокоплотные (пористость 0,1 – 1%) «горячепрессованные» ферриты. Магнитные головки видеозаписи и воспроизведения изготавливаются из монокристаллических ферритов. При изготовлении таких головок необходимо учитывать анизотропию электромагнитных, механических и тепловых свойств, так как, например, магнитная проницаемость в направлении [111] почти в два раза, а износ в три раза соответственно больше проницаемости и износа в направлении [100] [4].

1.2 Гексаферрит бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)

Ферриты $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Me – Ba, PbSr), используемые в качестве материалов для постоянных магнитов, представляют собой кристаллы типа магнетоплюмбита, относящиеся к пространственной группе гексагональной системы [13]. Этот тип кристаллической структуры получил свое название от минерала магнетоплюмбита [3].

Для описания кристаллографической структуры гексагонального феррита проводят условное разделение структур по гексагональной оси на отдельные блоки. В такую структуру входят блоки, отвечающие кубической структуре шпинели, обычно такие блоки обозначают буквой S [1].

Элементарная ячейка включает в себя две молекулы. Кислород образует плотнейшую гексагональную решетку, в которой два иона кислорода замещены ионами бария. На рисунке 5 приведена упрощенная схема структуры гексаферрита бария.

На рисунке 6 (б) показано выделение блоков S, которому соответствует формула $\text{Me}_2\text{Fe}_2\text{O}_8$. Структуру $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ можно построить, исходя из блоков S а также из блоков R. Блоки S^* и R^* получаются из блоков S и R поворотом на 180° . Наличие в блоке R иона Ba^{2+} приводит к гексагональной симметрии этого блока, а вместе с ним и всей элементарной ячейки соединения M, которая, как видно из рисунка 6, состоит из чередующихся блоков $\text{SRS}^*\text{R}^*\text{S} \dots$

В элементарную ячейку магнетоплюмбита входят 10 последовательных слоев ионов кислорода, что соответствует удвоенной формуле $2(\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)$.

Величина параметра c составляет 23,2 Å.

Из-за различного расположения окружающих ионов кислорода, ионы Fe^{3+} занимают пять различных кристаллографических положений. Тоны Fe^{3+} , расположенные в том же слое, что и ионы Ba^{2+} , окружены треугольной

бипирамидой. Ион Fe^{3+} занимает место в плоскости совмещенных оснований пирамид – между тремя ионами кислорода. Таким образом, в элементарной ячейке $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ имеем следующее распределение ионов: в октаэдрических пустотах – 18 ионов, в тетраэдрических пустотах – 4 иона, в пустотах, созданных бипирамидами – 2 иона [2].

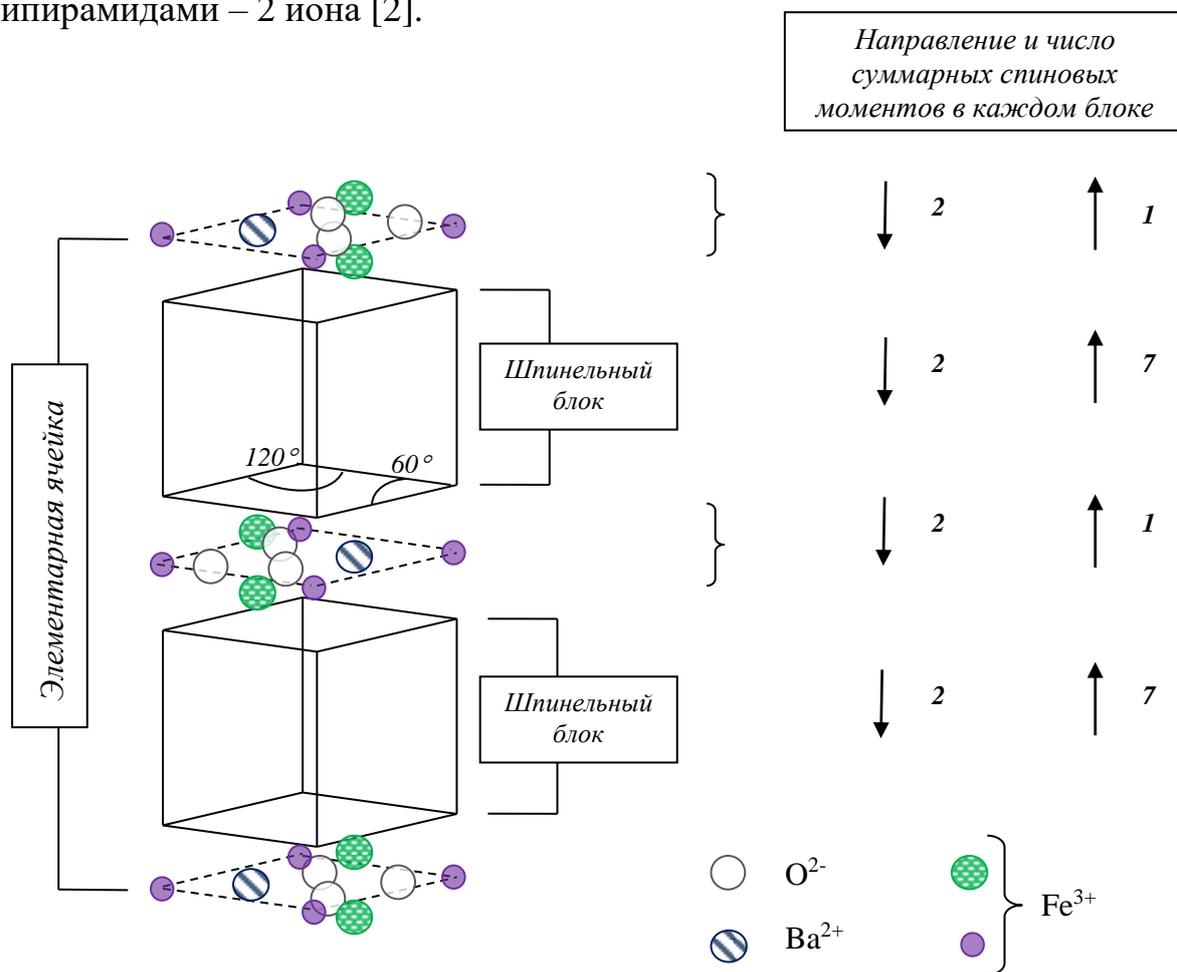
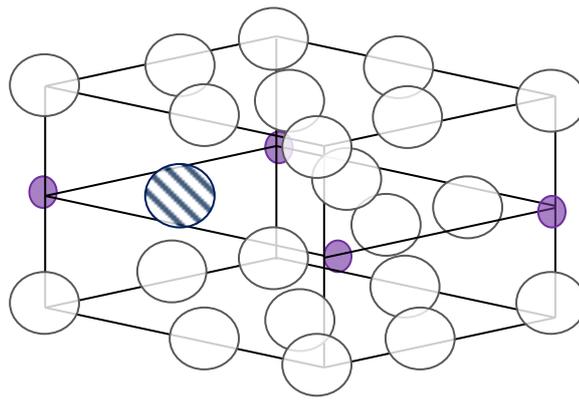
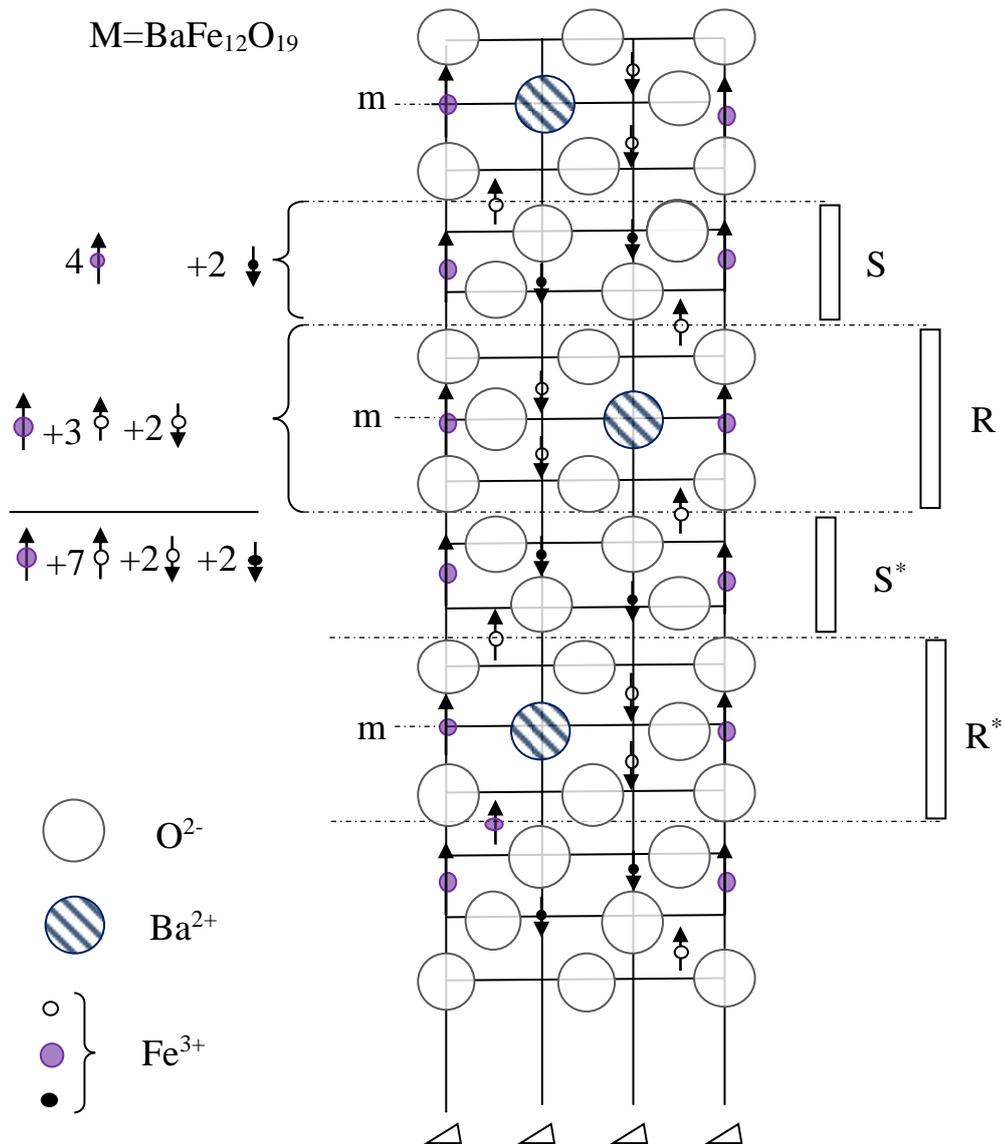


Рисунок – 5 Структура $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ типа магнетоплюмбита

Как видим, в этой структуре бариевые слои находятся между блоками с расположением типа шпинели. Шпинельные блоки имеют структуру с осью, перпендикулярной направлению $[111]$ решетки шпинели; в них находится по 9 ионов Fe^{3+} и 16 ионов O^{2-} . Радиусы ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} и Sr^{2+} соответственно равны 1,43; 1,32 и 1,27Å [3].



a



б

Рисунок – 6 (а) Изображение блока (б) Сечение структуры М зеркальной плоскостью

Гексагональные ферриты обладают ферромагнетизмом, природа которого хорошо согласуется с воззрениями Нееля, развитыми, вообще говоря, для феррит-шпинелей. Для определения магнитных свойств гексагональных ферритов необходимо знать распределение катионов по узлам решетки.

В структуре гексаферрита бария ионы Fe^{3+} занимают узлы трех различных типов. Имеются октаэдрические и тетраэдрические и пустоты в R блоках, содержащих ион бария. Этот тип пустот обусловлен пятью ионами кислорода, образующими тригональную бипирамиду. Ион Fe^{3+} занимает место в плоскости совмещенных оснований пирамид – между тремя ионами кислорода. Таким образом в элементарной ячейке $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ имеем следующее распределение ионов: в октаэдрических пустотах – 18 ионов, в тетраэдрических пустотах – 4 иона, в пустотах, созданных бипирамидами – 2 иона [2].

1.3 Методы получения гексаферрита бария

1.3.1 Керамический метод

Керамическая технология получения неорганических материалов, которую часто называют твердофазной технологией или твердофазным синтезом, является наиболее распространенной. По существу рассматриваемый синтез состоит из химических реакций между веществами, где, по крайней мере, один из реагентов является твердым веществом. Данный метод используется для получения кристаллов гексаферрита бария и считается наиболее популярным. Включает несколько последовательных действий, а именно: вначале шихту, состоящую из карбида железа и оксида бора перетирается в ступке, для получения мелкодисперсного образца и равномерного перемешивания исходных веществ. Полученный порошок прессуют в специальной установке, после чего спрессованные таблетки спекают длительное время при достаточно высокой температуре.

Как известно, классический керамический способ получения гексаферрита бария включает высокотемпературные твердотельные реакции между составляющими оксидами и карбонатами. Недостатками керамического метода получения гексаферрита бария является довольно большой и неоднородный размер частиц и введение примесей, которые ограничивают дальнейшее улучшение производимой продукции, а также необходимость длительной высокотемпературной обработки. Для преодоления этих трудностей существуют более новые методы его получения, такие как: золь-гель метод, гидротермальный метод, микроэмульсионный процесс, метод соосаждения, кристаллизация стекла, и плазменное напыление.

1.3.2 Золь-гель метод

Золь-гель метод получения гексаферрита бария привлек особый интерес, потому что это позволяет получать материалы микро- и наноразмеров достаточно высокой степени чистоты. Кроме того, это относительно быстрый, простой и недорогой метод.

Он состоит из нескольких последовательных ступеней. Первая из которых – смешивание исходных веществ и создание золя – коллоидного раствора, в котором в жидкой или газообразной дисперсионной среде расположены капельки жидкости, пузырьки газа или мелкие твёрдые частицы размером 1–100 нм.

На следующей ступени за счёт изменения внешних условий или увеличения объемной концентрации дисперсной фазы одного полученный раствор переводят в гель. Такие процессы как гидролиз, конденсация, ультрафильтрация, старение, высушивание, термообработка или один из них образуют связи между частицами, которые приводят к созданию монолитного полимерного геля, молекулы в котором создают трехмерную упорядоченную сетку.

Последней ступенью является получение порошка гексаферрита бария с помощью быстрого нагревания (скорость нагрева: 200-300 °С/ч) до температур от 600 до 1200 °С. Размеры частиц могут варьироваться от нескольких десятков до сотен нанометров.

Как уже было сказано выше, золь-гель метод позволяет получать высокую химическая однородность получаемого материала, монофазную кристаллическую структуру, а также дает возможность контролировать размер частиц и структуру пор. Ко всему прочему, данный метод даёт возможность снизить энергетические затраты, но главным достоинством золь-гель метода можно определить механические свойства гелей и зольей, позволяющие применять их для получения волокон, плёнок, иголок, и композитов, которые можно нанести на подложку или которыми можно «пропитать» пористый материал.

1.3.3 Гидротермальный метод

Данный метод похож на золь-гель метод, он состоит в том, что вещества, которые малорастворимые в обычных условиях, растворяются в воде при высокой температуре и давлении. Синтез материалов проводят в герметичных автоклавах [5]. Автоклавы с раствором медленно нагревают до температуры примерно 300 °С и высоком давлении. Далее полученные образцы необходимо промыть раствором соляной кислоты и высушить в печи, при невысокой температуре. В итоге можно получить монокристаллы микро размеров. Также используя данный метод можно получить гексаферрит бария пластинчатой формы и в виде порошка.

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

1.3.4 Выращивание монокристаллов из раствора

В технологии полупроводников наряду с кристаллизацией веществ из расплавов широко используются процессы, основанные на кристаллизации из растворов. Основным преимуществом этого метода выращивания кристаллов является то, что процесс проводят при значительно более низких температурах, чем кристаллизация из расплавов. Выращивание из растворов зачастую является единственным методом, позволяющим получать объемные полупроводниковые

монокристаллы с очень высокими температурами плавления ($T_{пл} > 2000^{\circ}\text{C}$, например, алмазы), кристаллы соединений, имеющие при температуре плавления высокое давление паров компонентов (GaP, GaAs, InP и др.), а также инконгруэнтно плавящиеся полупроводниковые соединения (GaTe_3 и др.). Основой такой возможности являются особенности фазовых диаграмм системы растворимое вещество–растворитель: зависимость температуры начала кристаллизации от содержания компонентов в сплаве .

Для выращивания кристаллов гексаферритов с барием используется флюс BaO-B₂O₃ в эвтектическом соотношении компонентов (3,35:1), отличающийся малой летучестью, низкой вязкостью и низкой температурой плавления (915 °C). Часть BaO расходуется на построение кристаллов. Время выдержки в растворе при максимальной температуре 24 ч, скорость охлаждения 0,5-2 град/ч. Кристаллы размерами до 15 мм имеют пластинчатый или «боченковидный» облики, характерные для пониженных и повышенных концентраций раствора соответственно.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез образцов

Для получения исследуемых образцов использовали современное оборудование. Керамика гексаферрита бария была получена с помощью трубчатой печи сопротивления с карбидкремниевыми нагревателями с рабочей температурой до 1400 °С, которая показана на рисунке 7.



Рисунок – 7 Трубчатая печь сопротивления с карбидкремниевыми нагревателями

Расчет для синтеза керамики гексаферрита бария выполнялся следующим образом: формула гексаферрита бария, который нужно получить $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Её можно получить обжигом смеси карбоната бария и окиси железа $\text{BaCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Молярная доля i -го компонента смеси:

$$x_i = n_i / \sum n_i.$$

Для приготовления шихты нужно взять:

$$x(\text{BaCO}_3) = 1/7; x(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 6/7.$$

Расчет выполнен для заданного общего количества 1 моль, тогда:

$$x_i = n_i / \sum n_i, x_i = n_i.$$

Пересчитаем молярные доли на массовые:

$$w_i = m_i / \sum m_i;$$

$$n_i = m_i / M_i \rightarrow m_i = n_i / M_i;$$

$$w_i = \frac{n_i \cdot M_i}{n(\text{BaCO}_3) \cdot M(\text{BaCO}_3) + n(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3)};$$

$$M(\text{BaCO}_3) = 197.34 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.69 \text{ г/моль};$$

$$w(\text{BaCO}_3) = 0,1708; w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,8292;$$

$$m_i = \sum m_i \cdot w_i.$$

При массе навески 10 г, масса компонентов:

$$m(\text{BaCO}_3) = 1,708 \text{ г.},$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 8,292 \text{ г.}$$

Для получения шихты использовали аналитические весы Scientech SA-80, позволявшие провести взвешивание с точностью $\pm 0,1$ мг, которые показаны на рисунке 8.



2.2 Методика подготовки образцов

Для того чтобы получить необходимые композиционные материалы, шихту готовили методом двухстадийного твердофазного синтеза. Первая стадия – синтезирование гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из компонентов BaCO_3 и Fe_2O_3 , (гомогенизация, компактирование, спекание при $1350\text{ }^\circ\text{C}$, измельчение, классификация порошка). Вторая стадия – получение композитов из порошка гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, оксидов бора B_2O_3 , смешанных в соотношениях, приведенных в таблице 1 (гомогенизация, компактирование, спекание при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$).

Компоненты шихты были перемешаны с помощью шаровой мельницы. Полученный состав шихты компактировали с помощью пресс-формы на гидравлическом прессе.

Таблица – 1 Состав образцов (мас.%)

№	Образцы
1	Эпоксидная смола + $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
1	2% B_2O_3 + 98% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
2	4% B_2O_3 + 96% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
3	6% B_2O_3 + 94% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
4	8% B_2O_3 + 92% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
5	10% B_2O_3 + 90% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
6	12% B_2O_3 + 88% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
7	14% B_2O_3 + 86% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
8	16% B_2O_3 + 84% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
9	18% B_2O_3 + 82% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
10	20% B_2O_3 + 80% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
11	40% B_2O_3 +60% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
12	60% B_2O_3 +40% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

2.3 Исследование композиционных материалов гексаферрита бария с добавлением оксида бора

2.3.1 Морфология (растровый электронный микроскоп)

После подготовки образцов, провели исследование морфологии с помощью сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM 7001F) с энергодисперсионным анализатором (Oxford Instruments), показанный на рисунке 9. Перетертый образец наклеивается на алюминиевую подложку и помещается в микроскоп.



Рисунок – 9 Растровый электронный микроскоп JEOL JSM 7001F

По спектрам было установлено содержание ионов железа, бария, кислорода и бора, результаты представлены ниже, в таблице 2.

Таблица – 2 Усредненный химический состав по 3 спектрам

№	Название образца	ат.%			
		B	O	Fe	Ba
1	2% B ₂ O ₃ + 98% BaFe ₁₂ O ₁₉	–	50	46,16	3,81
2	4% B ₂ O ₃ + 96% BaFe ₁₂ O ₁₉	–	50	46,13	3,87
3	6% B ₂ O ₃ + 94% BaFe ₁₂ O ₁₉	–	50	46,14	3,86
4	8% B ₂ O ₃ + 92% BaFe ₁₂ O ₁₉	–	50	46,05	3,95
5	10% B ₂ O ₃ + 90% BaFe ₁₂ O ₁₉	–	50	46,14	3,86
6	12% B ₂ O ₃ + 88% BaFe ₁₂ O ₁₉	–	50	46,17	3,83
7	14% B ₂ O ₃ + 86% BaFe ₁₂ O ₁₉	–	50	46,15	3,85
8	16% B ₂ O ₃ + 84% BaFe ₁₂ O ₁₉	–	50	46,16	3,84
9	18% B ₂ O ₃ + 82% BaFe ₁₂ O ₁₉	–	50	46,10	3,90
10	20% B ₂ O ₃ + 80% BaFe ₁₂ O ₁₉	27,93	56,98	13,92	1,16
11	40% B ₂ O ₃ +60% BaFe ₁₂ O ₁₉	34,55	58,64	6,30	0,52
12	60% B ₂ O ₃ +40% BaFe ₁₂ O ₁₉	36,31	59,08	4,26	0,36

Бор присутствует в каждом образце, но методика, применяемая нами – EDX, не позволяет оценить его концентрацию достоверно.

2.3.2 Изучение химического состава и рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ, для изучения структуры гексаферрита бария и оксида бора, проведен на специальном дифрактометре Rigaku Ultima IV, внешний вид которого указан на рисунке 4. Съёмку проводили в диапазоне углов от 15° до 65° со скоростью 2 °/мин. Изучение полученных рентгенограмм показало, что основная фаза всех образцов имеет гексагональную решётку, а их основные пики совпадают с пиками нелегированного гексаферрита бария BaFe₁₂O₁₉. На рисунке 10 представлены полученные рентгенограммы образцов.

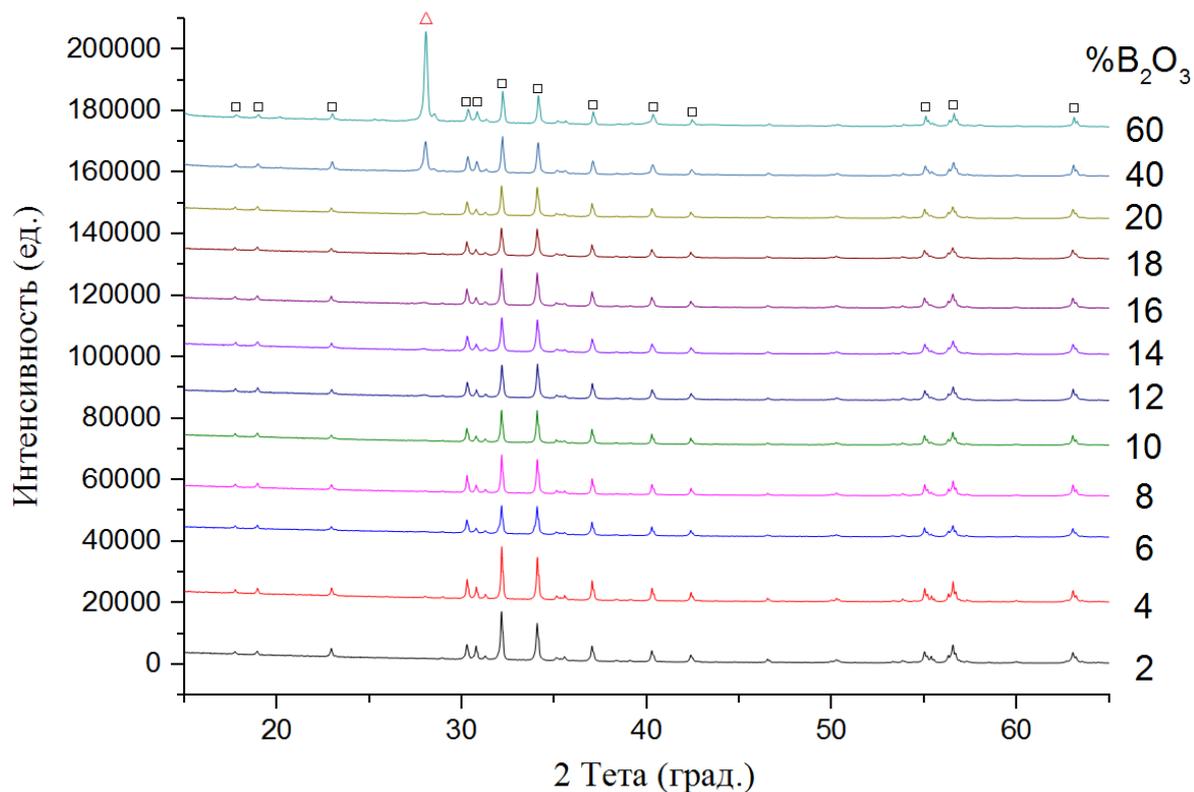


Рисунок – 10 Дифрактограмма исследуемых композитов (мас. %), Δ – B_2O_3 , \square – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Из графика видно, что гексаферрит бария является основной фазой образцов. При содержании бора до 12% в составе композита не наблюдаются пики оксида бора. Начиная с концентраций B_2O_3 выше 12% на дифрактограмме появляется пик оксида бора.



Рисунок – 11 Дифрактометр Rigaku Ultima IV

2.3.3 Измерение электрического сопротивления

Для определения функциональных характеристик полученных композиционных материалов проводили измерение электрического сопротивления при различных напряжениях постоянного тока (вольт-омические характеристики) прибором МІС-2500 (измеритель сопротивления, увлажненности и степени старения электроизоляции). Данные измерений приведены в таблице 3.

Условия проведения измерений в помещении: температура $T = 17,8^{\circ}\text{C}$ и влажность воздуха 80 %.

Таблица – 3 Показания измерителя сопротивления МС-2500

№	Образец	Сопротивление, МОм					
		50В	100В	500В	1000В	1500В	2500В*
1	Эпоксидка+BaFe ₁₂ O ₁₉	–	–	236000	222000	208000	138000/166000/1,2
2	2% В ₂ O ₃ + 98% BaFe ₁₂ O ₁₉	44,25	38,75	21,52	13,28	9,14	9,97/3,07/0,3
3	4% В ₂ O ₃ + 96% BaFe ₁₂ O ₁₉	206	174,6	94,35	59,78	43,28	43,71/26,79/0,61
4	6% В ₂ O ₃ + 94% BaFe ₁₂ O ₁₉	484,3	403,1	184,4	103,6	68,84	54,52/38,29/0,7
5	8% В ₂ O ₃ + 92% BaFe ₁₂ O ₁₉	1735	1432	627,4	333,6	210	113,7/103,4/0,9
6	10% В ₂ O ₃ + 90% BaFe ₁₂ O ₁₉	6183	5098	2162	1090	658	336,6/302/0,89
7	12% В ₂ O ₃ + 88% BaFe ₁₂ O ₁₉	756,7	643,5	259,5	120	67,9	29,22/27,19/0,93
8	14% В ₂ O ₃ + 86% BaFe ₁₂ O ₁₉	725,4	632,7	301,3	159,2	98,15	46,26/44,71/0,96
9	16% В ₂ O ₃ + 84% BaFe ₁₂ O ₁₉	891,2	733,4	334,2	181,8	115,4	56,54/53,86/0,95
10	18% В ₂ O ₃ + 82% BaFe ₁₂ O ₁₉	28,17	22,32	9,306	4,744	2,734	–
11	20% В ₂ O ₃ + 80% BaFe ₁₂ O ₁₉	1545	1284	507,1	236,6	133,7	55,33/54,70/0,98
12	40% В ₂ O ₃ +60% BaFe ₁₂ O ₁₉	–	134600	18820	7599	4189	2318/1569/0,67
13	60% В ₂ O ₃ +40% BaFe ₁₂ O ₁₉	–	–	655100	485800	397200	280200/306900/1,09

* В данном столбце результаты представлены в виде $R_{T1}/R_{T2}/Ab_1$

- R_{T1} и R_{T2} – значения сопротивления полученные за время T_1 (15 секунд) и T_2 (60 секунд) соответственно.
- Ab_1 – коэффициент абсорбции влаги ($Ab_1=R_{T2}/R_{T1}$)

Таблица – 4 Значения удельного сопротивления композитов оксида бора с гексаферритом бария при разном напряжении

№	Образец	D, мм	h, мм	Удельное сопротивление, МОм·м					
				50В	100В	500В	1000В	1500В	2500В
1	2% В ₂ O ₃ + 98% BaFe ₁₂ O ₁₉	20	4,40	3,158	2,765	1,536	0,948	0,652	0,711
2	4% В ₂ O ₃ + 96% BaFe ₁₂ O ₁₉	20	4,95	13,067	11,076	5,985	3,792	2,745	2,773
3	6% В ₂ O ₃ + 94% BaFe ₁₂ O ₁₉	20	4,95	30,721	25,570	11,697	6,572	4,367	3,458
4	8% В ₂ O ₃ + 92% BaFe ₁₂ O ₁₉	20	4,65	117,159	96,698	42,366	22,527	14,181	7,678
5	10% В ₂ O ₃ + 90% BaFe ₁₂ O ₁₉	20	5,00	388,292	320,154	135,774	68,452	41,322	21,138
6	12% В ₂ O ₃ + 88% BaFe ₁₂ O ₁₉	20	4,50	52,801	44,902	18,107	8,373	4,738	2,039
7	14% В ₂ O ₃ + 86% BaFe ₁₂ O ₁₉	20	6,10	37,340	32,568	15,510	8,195	5,052	2,381
8	16% В ₂ O ₃ + 84% BaFe ₁₂ O ₁₉	20	5,00	55,967	46,058	20,988	11,417	7,247	3,551
9	18% В ₂ O ₃ + 82% BaFe ₁₂ O ₁₉	20	5,10	1,734	1,374	0,573	0,292	0,168	–
10	20% В ₂ O ₃ + 80% BaFe ₁₂ O ₁₉	20	5,80	83,643	69,513	27,453	12,809	7,238	2,995
11	40% В ₂ O ₃ +60% BaFe ₁₂ O ₁₉	20	6,90	–	6125,275	856,446	345,810	190,630	105,486
12	60% В ₂ O ₃ +40% BaFe ₁₂ O ₁₉	20	8,70	–	–	23643,839	17533,471	14335,724	10112,966

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что с точки зрения достижения максимального значения удельного сопротивления оптимальными составами данных композитов, в некотором диапазоне, являются: № 5 (10% В₂O₃ + 90% BaFe₁₂O₁₉) в диапазоне концентраций В₂O₃ от 2% до 20%. Композиты № 11 (40% В₂O₃ + 60% BaFe₁₂O₁₉) и № 12 (60% В₂O₃ + 40% BaFe₁₂O₁₉) не отражены на графике исходя из сверхвысоких значений удельного сопротивления, но являются наилучшими из всей линейки образцов BaFe₁₂O₁₉-В₂O₃. Однако следует иметь в виду, что высокое содержание оксида бора оказывает значительное негативное

влияние на механические характеристики, что будет накладывать ограничения при использовании материалов на практике.

Изменение электрической характеристики в зависимости от содержания добавляемого к $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ оксида бора представлены на рисунке 11.

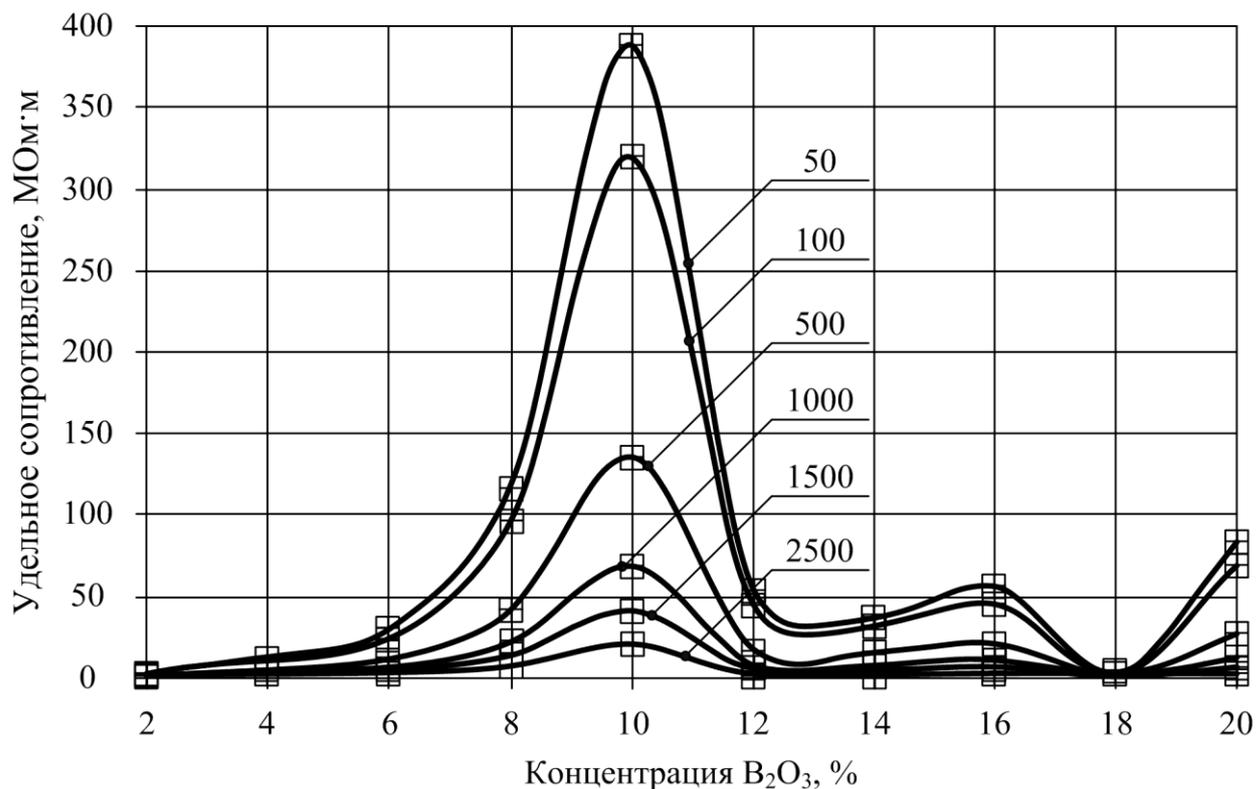


Рисунок 11 – Зависимость удельного сопротивления от концентрации B_2O_3 (мас.%) в композите $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - B_2O_3 (обозначения на графике указывают на величину напряжения, В)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе эксперимента получены композиты на основе гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$ с добавлением оксида бора B_2O_3 . Был проведен комплекс исследований: 1) исследование морфологии образцов с помощью растрового электронного микроскопа (JEOL JSM 7001F) с энергодисперсионным анализатором (Oxford Instruments), 2) рентгенофазовый анализ на дифрактометре Rigaku Ultima IV, 3) измерили электрическое сопротивление полученных образцов, при различных напряжениях постоянного тока (вольт-омические характеристики) прибором МПС-2500.

В результате измерений установлено, что образец с содержанием оксида бора B_2O_3 10 мас.% (№ 5), является наиболее перспективным для изготовления элементов изоляции, так как с одной стороны он обладает высоким удельным сопротивлением, а с другой стороны обладает наилучшими механическими свойствами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Третьяков, Ю.Д. Термодинамика ферритов: учебное пособие / Ю.Д. Третьяков. – Л.: Изд-во Химия, 1967. – 304 с.
2. Журавлев, Г.И. Химия и технология ферритов: учебное пособие / Г.И. Журавлев. – Л.: Изд-во Химия, 1970. – 192 с.
3. Ферриты / под ред. И.И. Петрова. – М.: Мир, 1964. – 408 с.
4. Яковлев, Ю.М. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике / Ю.М. Яковлев, С.Ш. Генделев. – М.: Изд-во «Советское радио», 1975. – 360 с.
5. Bloembergen, N Radiation damping in magnetic resonance experiments / Bloembergen N., Pound R.V. // Phys. Rev.1954. – V. 95. – P. 8 – 12.
6. De Grasse, R.W. Low-loss gyromagnetic coupling through single crystal garnets/ R.W. De Grasse // J. Appl. Phys. 1959. – V. 30. – P. 155 – 156.
7. Геврокян, В. Перестраиваемые по частоте СВЧ фильтры / В. Геврокян, В. Кочемасов, А. Устинов // Компоненты и технологии ВЧ/СВЧ – элементы. – 2017. – Вып. 3. – С. 16 – 21.
8. Лебедь, Б.М. Ферритовый резонатор в витке с током / Б.М. Лебедь, Г.С. Николаев // Электронная техника. – 1969. – Вып. 5. – С. 17–23.
9. Калинина, В.Г. Расчет характеристик ферритового режекторного фильтра / В.Г. Калинина, С.В. Беляков // Электронная техника. – 1968. – Вып. 2. – С. 92–97.
10. Лебедь, Б.М. Режекторные фильтры на сосредоточенных реактивных элементах / Б.М. Лебедь, К.С. Николаева // Электронная техника. – 1971. – Вып. 1. – С. 109–114.
11. Лебедь, Б.М. Ферритовый резонатор в витке с током / Б.М. Лебедь, К.С. Николаева // Электронная техника. – 1969. – Вып. 5. – С. 28–32.
12. Brown, J. Ferronagnetic limiters / J. Brown // Microwave Journ. – 1961. – V. 4. – P. 74–79.
13. Техника и приборы СВЧ: учебник в 2 т. / под ред. Н.Д. Девяткова, – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1970. – Т. 1. – 437 с.
14. Vebele, G.S. Chststeristic of ferrite microwave limiters / G.S Vebele // IRE Trans. – 1959. – V. 1. – P. 18–23.
15. Яковлев, Ю.М. Ферритовый ограничитель мощности / Ю.М. Яковлев, Г.М. Афанасьев // Авт. Свидетельство № 290353. – 1971.
16. Яковлев, Ю.М. Применение теории цепей к расчету пассивных ферритовых ограничителей / Ю.М. Яковлев, Ю.Н. Бурдин, А.М. Уточкин // Электронная техника. – 1967. – Вып. 1. – С. 28–36.
17. Егоров, Н. Циркуляторы и вентили ВЧ- и СВЧ-диапазона – решения компании DiTom Microwave / Н. Егоров // Элементная база электроники. – 2013. – С. 94 – 97.
18. Тронько, В.Д. Высокочастотные фарадеевские модуляторы света с поперечным подмагничивающим полем / В.Д. Тронько, И.С. Мелищук // Оптика и спектроскопия. – 1972. – Т. 33. – С. 564–570.
19. Anderson, L.K. Microwave modulation of light using ferromagnetic resonance / L.K. Anderson // J. Appl. Phys. 1963. – V. 34. – P. 1230 – 1231.

20. Тронько, В.Д. Фарадеевский модулятор света с наклонным магнито-оптическим активным образцом / В.Д. Тронько // Радиотехника и электроника. – 1969. – Т. 14. – С. 1848–1854.
21. Адирович, Э.И. Основные идеи и перспективы оптоэлектроники / Э.И. Адирович // Известия вузов. Радиоэлектроника. – 1968. – Т. 11. – С. 679–694.
22. Chang, J.T. Magnetic optical variable memory based the properties of a transparent ferromagnetic garnet at its compensation temperature / J.T. Chang, J.F. Dillon, V.E. // J. Appl. Phys. 1965. – V. 36. – P. 1110 – 1111.
23. Reorientation temperature and curie temperature writing in orthoferrites. 16th Annual Conference on magnetism and magnetic materials, 1970, Aut.: A.J. Kurtzis, R.L. Townsend, R.Wolf, J. Sonsniak.
24. Kump, H.J. / H.J. Kump, P.T. Chang // IBM Journ. – 1966. – V. 10. – P. 255–260.
25. Nielsen, J.W. Properties and preparation of magnetic materials for bubble domains / J.W. Nielsen // Metallurgical Transactions. – 1971. – V. 2. – P. 625–633.
26. Rossol, F.C. Domain wall mobility in rare-earth orthofer-rites by direct stroboscopic observation of moving domain walls / F.C. Rossol // J. Appl. Phys. 1969. – V. 40. – P. 1082 – 1083.