

На правах рукописи



Чернуха Александр Сергеевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННОГО  
АЛЮМИНИЕМ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

Специальность 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Челябинск — 2021

Работа выполнена на кафедре материаловедения и физико-химии материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: Винник Денис Александрович, доктор химических наук, доцент, директор НИИ «Перспективные материалы и ресурсосберегающие технологии» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»

Официальные оппоненты: Титова Светлана Геннадьевна, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией статистики и кинетики процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург)

Белая Елена Александровна, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии твёрдого тела и нанопроцессов, доцент Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет» (г. Челябинск).

Ведущая организация: Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» (г. Минск).

Защита состоится 06 октября 2021 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 (Д 212.298.04) при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ауд. 1007

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/chernuha-aleksandr-sergeevich>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета. Тел.: (351) 2679123. email: [morozovsi@susu.ru](mailto:morozovsi@susu.ru).

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
кандидат физ.-мат. наук, доцент



С.И. Морозов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время не ослабевает интерес к получению оксидных материалов, в том числе комплексного состава. К перспективным оксидным материалам относят, например, диоксид титана  $\text{TiO}_2$  (фотовольтаика, водородная энергетика и очистка воды) [1–4] и оксид цинка  $\text{ZnO}$  (очистка воды, сенсоры, самоочищающиеся поверхности) [2,5–8]. Оксиды, в особенности сложного состава, занимают важнейшее место в электротехнике – при производстве постоянных магнитов, интерференционных фильтров, радиопоглощающих покрытий, устройств крайне высоких и сверхвысоких частот [9–16]. К числу таких принадлежат гексаферриты  $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ), гранаты  $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Me} = \text{Y}, \text{Gd}$ ) и ферриты-шпинели  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  и т.д. (магнитные материалы, СВЧ-устройства, а также катализаторы [9–22]) и перовскиты  $\text{ABO}_3$  (ВЧ- и СВЧ-устройства, а также водородная энергетика и очистка воды [23–26]).

Важнейшим представителем семейства гексаферритов со структурой магнетоплюмбита является гексаферрит бария ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), что обусловлено уникальным сочетанием его свойств. Он и ряд ферритов на его основе относятся к числу магнитотвёрдых материалов, имеют высокую намагниченность насыщения ( $\sigma_s$ ), большую коэрцитивную силу ( $H_c$ ), превосходную химическую стабильность и механическую прочность [27–30]. В частности, высокое значение  $H_c$  позволяет использовать  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в качестве постоянных магнитов [28]. Вместе с тем, данное соединение характеризуется высокой одноосной анизотропией и способно поглощать микроволновое излучение в ходе возникновения ферромагнитного резонанса [27,28,30–32]. Последнее обстоятельство обуславливает использование гексаферрита бария в качестве компонента СВЧ-устройств [28,29,31].

Гексаферриты М-типа, в частности  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , легируют различными элементами с целью тонкой настройки магнитных свойств. Так влиять на намагниченность насыщения позволяет легирование такими металлами, как висмут, галлий и цинк, а также такими неметаллами, как бор, сурьма и мышьяк [33–35]. Легирование также позволяет эффективно воздействовать на значение коэрцитивной силы и температуры Кюри [28,34,36,37]. Кроме того, широкое распространение получило совместное легирование двумя металлами:  $\text{Co-Ti}$ ,  $\text{Zn-Ti}$ ,  $\text{Co-Sn}$ ,  $\text{Zn-Nb}$  и пр. [18,28,34,35]. Перспективным видится легирование литием и ниобием, так как позволяет влиять на частоту ферромагнитного резонанса, что имеет большое значение для СВЧ-техники [34]. Также представляет интерес легирование оксидных материалов высоколетучими элементами, таких как  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Zn}$  [31,38–40]. Перспективным

направлением является получение нанокompозитов оксидов с другими полупроводниками [32,41–46].

Особое место среди семейства замещённых гексаферритов занимают твердые растворы системы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Дело в том, что для увеличения рабочих частот устройств миллиметрового диапазона (при сохранении адекватных значений внешнего магнитного поля) необходимо использование материалов с высоким полем анизотропии [31]. Благодаря этому возникает возможность уменьшения веса и размера СВЧ-устройств [31]. Увеличение поля анизотропии может быть достигнуто путём замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на ионы  $\text{Al}^{3+}$  [47]. К сожалению, при замещении магнитных ионов железа на немагнитные ионы алюминия уменьшается температура Кюри [36,37], а намагнитченность насыщения изменяется в сторону заметного снижения [33]. Вместе с тем, замещение железа алюминием позволяет получить материал с низким значением диэлектрических потерь [48]. Легирование алюминием также находит применение при улучшении свойств тонких плёнок ферритов [27,31,47]. Последние являются привлекательным кандидатом для перпендикулярной магнитной записи сверхвысокой плотности [27,30]. К сожалению,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  демонстрирует низкий коэффициент прямоугольности петли гистерезиса и не очень высокую коэрцитивную силу, что не позволяет достигнуть приемлемого соотношения сигнал-шум [27]. Получение тонких плёнок замещённого алюминием гексаферрита бария позволяет решить эту проблему и получать перспективные материалы для устройств миллиметрового диапазона нового поколения [31].

Исследования в области получения  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  показали, что в данной системе нет непрерывного ряда твёрдых растворов. Область несмешиваемости лежит в интервале значений  $x$  от 6 до 7,2 [49]. Значительное количество работ посвящено получению и изучению свойств  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  при небольших степенях замещения (до  $x = 2$ ) [27,29–31,34,47,49]. В рамках данного исследования проводили получение, характеризацию и изучение свойств гексаферрита бария, замещённого алюминием при степенях замещения  $x$  от 0 до 4.

**Цель** диссертационного исследования – определение оптимальных физико-химических параметров, обеспечивающих получение монофазных твердых растворов на основе замещённого алюминием гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x$  от 0 до 4). Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**.

1. Подобрать комплекс экспериментального оборудования, обеспечивающего получение, характеризацию и изучение свойств твёрдых растворов на основе гексаферритов М-типа следующими методами: керамическим, соосаждения и золь-

гель. Синтезировать гексаферрит бария, используя вышеизложенные подходы и выбрать оптимальную методику. Установить влияние параметров синтеза на фазовый состав получаемых образцов.

2. Отработать физико-химические параметры, обеспечивающие стабильное получение монофазных образцов легированного алюминием гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  в области высоких степеней замещения (при  $x$  от 0 до 4).
3. Установить связь содержания алюминия в матрице гексаферрита бария с параметрами кристаллической структуры образцов.
4. Выявить зависимость магнитных характеристик (температура Кюри, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила) от степени замещения алюминием.
5. Выявить зависимость электродинамических характеристик (комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей, тангенса угла диэлектрических потерь) от степени замещения алюминием.

**Научная новизна** раскрывается в следующих положениях.

1. Впервые определены и оптимизированы физико-химические параметры, обеспечивающие синтез твердых растворов на основе гексаферрита бария с высокими степенями замещения железа алюминием –  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x$  от 0 до 4) золь-гель методом.
2. На основе результатов рентгенофазового анализа проведен расчет параметров решетки и впервые установлено влияние степени замещения алюминием железа в гексаферрите бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  при  $x$  от 0 до 4 на кристаллическую структуру: повышение концентрации алюминия ведет к монотонному снижению параметров кристаллической решетки от  $a = 5,8922(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 23,2132(19) \text{ \AA}$  для состава  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  до от  $a = 5,8002(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 22,893(4) \text{ \AA}$  для состава  $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ .
3. В результате проведенного исследования методом дифференциальной термической калориметрии установлено, что с ростом концентрации алюминия происходит снижение верхнего предела интервала температурной устойчивости ферромагнитного материала: от значения температуры Кюри  $446 \text{ }^\circ\text{C}$  для состава  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  до значения  $215 \text{ }^\circ\text{C}$  для состава  $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ .
4. В результате проведенных исследований магнитных свойств установлено, что намагниченность насыщения монотонно снижается с ростом степени замещения: от  $60 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  для состава  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  до  $8 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  для состава  $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ .
5. Изучение электродинамических характеристик полученных материалов в диапазоне от 2 до 18 ГГц позволило впервые определить влияние степени замещения алюминием в  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  на диэлектрическую проницаемость:

установлено увеличение значений реальной части диэлектрической проницаемости (от 3 для состава  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  до 6 для состава  $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ ) и мнимой части диэлектрической проницаемости (от 0,01 для состава  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  до 0,1 для состава  $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ ). Значительного изменения значений магнитной проницаемости для линейки составов не обнаружено. Из рассчитанных значений тангенса угла диэлектрических потерь видно, что с ростом частоты величина  $\text{tg}\delta$  сначала уменьшается (от 2 до 6 ГГц), а потом растёт и выходит на постоянное значение (от 8 до 18 ГГц). Это свидетельствует о постепенном затухании электромагнитной волны в ходе её распространения в линии и может быть использовано при проектировании согласованных нагрузок для СВЧ-устройств. Полученные значения  $\text{tg}\delta$  для замещённого алюминиием гексаферрита бария близки к чистому  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . С увеличением степени замещения железа алюминиием значение тангенса угла диэлектрических потерь возрастает.

**Практическая значимость.** В результате проведенной работы впервые золь-гель методом получен замещённый алюминиием гексаферрит бария с высокими концентрациями допанта. Метод позволил синтезировать твёрдые растворы на основе гексаферрита бария, в которых 1/3 атомов железа замещена на алюминий. Таким образом, разработан новый подход, позволяющий в широких пределах варьировать свойства данных материалов, что расширяет возможности их применения в электронике.

**Методы исследования.** Для решения поставленных в работе задач применяли ряд методов синтеза и исследования материалов:

- для синтеза материалов с высокими степенями замещения алюминиием использовали золь-гель метод как наиболее оптимальный из апробированных;
- для определения фазового состава и оценки влияния концентрации алюминия на параметры кристаллической решётки полученных образцов применяли метод рентгеновского фазового анализа;
- для определения достигнутых степеней замещения созданных материалов использовали сканирующий электронный микроскоп с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа;
- для определения температур фазового перехода применяли метод дифференциальной сканирующей калориметрии;
- магнитные характеристики оценивали при использовании магнитометра PPMS;
- электродинамические параметры исследовали методом измерения с помощью коаксиальной линии передачи с помощью однопортового векторного рефлектометра.

**Достоверность результатов** подтверждена их самосогласованностью. Результаты получены на современном научном оборудовании с использованием статистических методов обработки. Сделанные выводы не противоречат литературным данным и современным теоретическим представлениям.

Результаты исследований опубликованы в отечественных и зарубежных журналах, а также доложены на специализированных российских и международных конференциях.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Оптимизированные комплексы физико-химических параметров, обеспечивающих получение гексаферрита бария с высокими степенями замещения –  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x$  от 0 до 4).
2. Зависимость параметров кристаллической решётки твердых растворов на основе гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  при  $x$  от 0 до 4 от концентрации замещения.
3. Влияние степени замещения алюминием в твёрдых растворах на основе гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  при  $x$  от 0 до 4 на функциональные характеристики материала – температуру Кюри, намагниченность, коэрцитивную силу, электродинамические параметры в диапазоне частот от 2 до 18 ГГц.

#### **Структура и объём диссертации.**

Диссертационная работа включает в себя введение, обзор литературных данных, главу с описанием экспериментального оборудования, главу с обсуждением результатов синтеза, исследования структуры и свойств полученных материалов. Также в работу входит выводы и список цитируемой литературы.

Общий объём работы составляет 117 страниц, из них 38 рисунков и 9 таблиц. Список литературы содержит 170 наименований.

**Личный вклад автора.** Основной объём теоретической и экспериментальной работы, включая обоснованный выбор метода синтеза, выполнен автором самостоятельно. Автор самостоятельно подобрал ряд перспективных методов синтеза, из которых выбран оптимальный, обеспечивающий достижение высоких степеней замещения железа алюминием. Для достигнутых степеней замещения автором определены фазовый состав, параметры решетки и её объём, выполнены измерения магнитных свойств и электродинамических характеристик в диапазоне частот от 2 до 18 ГГц. Автором самостоятельно проведена обработка полученных экспериментальных результатов. Обсуждение результатов проведено совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Автор принимал непосредственное участие в написании публикаций.

**Апробация работы и использование результатов.** По теме диссертационной работы было опубликовано 12 статей, в том числе 3 статьи в российских изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 3 статьи опубликованы в журналах, индексируемых в базе Web of Science Core Collection.

Результаты исследования были доложены лично автором на российских и международных конференциях: 5-я Международная конференция по промышленному инжинирингу (МКПП), Сочи, 2020; Международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг» Сочи, 2019; Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение, Санкт-Петербург, 2018; Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. XIV Российский семинар., Курган, 2018; XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Novosibirsk, 2017; Международная конференция по промышленному инжинирингу Санкт-Петербург, 2017; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; 67-я научная конференция, секция технических наук. Челябинск, 2015.

**Работа выполнена при частичной поддержке** Российского фонда фундаментальных исследований (19-53-04010), гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных – докторов наук (МД-5612.2021.4), Министерства науки и высшего образования – проект FENU 2020-0019 «На пути к новым гибридным материалам: цифровое моделирование структуры и свойств от атомно-молекулярного уровня до наночастиц».

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору химических наук доценту Виннику Денису Александровичу за помощь при написании работы. Также автор выражает благодарность доктору химических наук доценту Авдину Вячеславу Викторовичу, доктору химических наук Жеребцову Дмитрию Анатольевичу, кандидату физико-математических наук Живулину Владимиру Евгеньевичу, доктору физико-математических наук доценту Таскаеву Сергею Валерьевичу, кандидату технических наук Клыгачу Денису Сергеевичу за техническую поддержку, а также консультирование в процессе написания работы.

Отдельных слов благодарности заслуживает студент химического факультета ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» Зирник Глеб Михайлович за активную помощь при подготовке работы к защите.



## Содержание работы

Во **введении** проводится обзор областей применения простых и комплексных оксидов, подчёркивается важность для практики гексаферрита бария и твёрдых растворов на его основе. Особое внимание уделено алюминий-замещённому гексаферриту бария. Во введении сформулированы цели и задачи исследования, обосновывается его научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** диссертационного исследования приведён литературный обзор источников, посвящённых магнитным материалам, в первую очередь, гексаферриту бария и твёрдым растворам на его основе. Рассмотрены современные представления о происхождении магнетизма, фазовые равновесия с участием  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , строение гексаферритов М-типа, свойства гексаферрита бария и твёрдых растворов на его основе. Приведён исчерпывающий анализ методов получения оксидных материалов, а также современные представления о механизме их образования, применении и перспективах развития гексагональных ферритов. Анализ литературы по тематике диссертационного исследования показывает, что твёрдые растворы на основе гексаферрита бария, в частности  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ , весьма перспективны для применения на практике. Они представляют большой интерес для применения в устройствах магнитной записи и воспроизведения информации, в качестве компонентов радиопоглощающих покрытий и СВЧ-устройств. Обусловлено это, в первую очередь, высокой химической стабильностью и механической прочностью гексаферрита бария, отсутствием необходимости в использовании редких элементов и т.д. Важным свойством  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , выгодно отличающим его от металлических ферромагнетиков, является высокое удельное сопротивление, что даёт возможность использовать гексаферрит бария в технике сверхвысоких частот. Для этих целей немаловажно, что  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  обладает очень длинной кристаллографической осью  $c$  и, как следствие, характеризуется высокой моноосевой анизотропией.

Расширение области применения гексагональных ферритов М-типа требует возможности тонкого регулирования свойств материала. Этого можно достигнуть путём замещения ионов (в первую очередь, ионов металлов) в кристаллической решётке гексаферрита. Замещению подвергаются как двухвалентный ( $\text{Ba}^{2+}$ ), так и трёхвалентный катион ( $\text{Fe}^{3+}$ ), причем, есть возможность проводить замещение как ионом той же валентности, так и двумя (и более) разновалентными ионами при условии сохранения электронейтральности материала. Большое количество работ посвящено замещению ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на другие трёхвалентные ионы, в частности, катион алюминия. Показано, что легирование гексаферрита бария алюминием позволяет увеличить поле анизотропии

материала и, как следствие, изменить частоту ферромагнитного резонанса. Возможность тонкой настройки данного параметра имеет большую важность при использовании гексагональных ферритов М-типа в микроволновых устройствах, в частности, в средствах связи.

Вместе с тем, в подавляющем большинстве работ, посвящённых легированию гексаферрита бария алюминием, авторы ограничиваются получением твёрдых растворов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  с небольшими степенями замещения железа алюминием (при  $x = 0 \dots 2$ ). Это тесно связано со способом получения гексаферрита бария и твёрдых растворов на его основе – большинство авторов используют керамический метод получения оксидных материалов, уже ставший классическим. Несмотря на ряд преимуществ (доступные исходные материалы, простота методики и т.д.), анализ литературы показывает, что керамический метод требует достижения высоких температур синтеза гексаферритов (1350...1400 °С) и продолжительной выдержки материала (5 часов и более) для достижения полной ферритизации. Причём, чем выше требуемая степень замещения железа алюминием, тем большую температуру и время выдержки необходимо обеспечить. Вместе с тем, в литературе описан ряд альтернативных методов (соосаждения, золь-гель и пр.), использование которых позволяет получить более однородные исходные смеси, характеризующиеся меньшим размером частиц, что может обеспечить синтез требуемых твёрдых растворов в более мягких условиях и, как следствие, достижение более высоких степеней замещения железа алюминием.

Исходя из вышесказанного, было решено опробовать ряд методик получения нелегированного и замещённого алюминием гексаферрита бария (в частности, с использованием альтернативных методов) с целью получения  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  при высоких степенях замещения и провести исследование влияния замещения железа алюминием на структуру, магнитные и электродинамические характеристики твёрдых растворов.

**Вторая глава** посвящена подбору и описанию экспериментального оборудования, использованного при проведении данного диссертационного исследования. Так как в задачи исследования входит изучение зависимости параметров структуры, магнитных и электродинамических характеристик от степени замещения железа алюминием, было необходимо получение однофазных образцов нелегированного и допированного алюминием гексаферрита бария. Исходя из этого, для подтверждения факта получения однофазных образцов был использован метод порошковой дифрактометрии. Для расчёта параметров кристаллической структуры твёрдых растворов был выбран программный комплекс PDXL. С целью изучения морфологии и подтверждения химического состава

образцов использовали метод сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектральный микроанализ, соответственно. Для определения верхнего температурного предела устойчивости ферромагнитного материала использовали дифференциальную сканирующую калориметрию. Для изучения магнитных характеристик (намагниченность насыщения, остаточная намагниченность) был выбран магнитометр PPMS. Изучение электродинамических характеристик (комплексные диэлектрическая и магнитная проницаемости) проводили с использованием однопортового векторного рефлектометра.

В **третье главе** излагаются результаты получения нелегированного и алюминий-замещённого гексаферрита бария, его характеристика с целью подтверждения фазовой чистоты и химического состава, определение параметров кристаллической структуры, температуры Кюри, магнитных и электродинамических характеристик  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ .

Для получения гексаферрита бария и твёрдых растворов на его основе были опробованы методы: керамический, соосаждения и золь-гель. В рамках керамического метода взятые в стехиометрическом соотношении навески карбоната бария и оксида железа перетирали, прессовали в таблетки и спекали при различных температурах в течение 5 часов. Рентгеновский фазовый анализ показал, что формирование гомогенного гексаферрита бария возможно, начиная с температуры 1100 °С. Данная методика была опробована

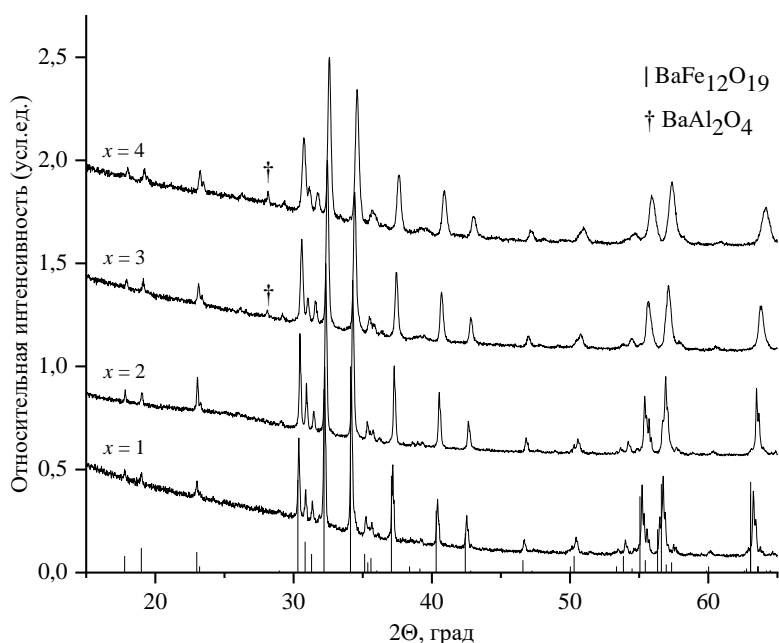


Рисунок 1 – Порошковые рентгенограммы образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ , полученных керамическим методом при 1400 °С в течение 5 часов

Так как при получении гексаферрита бария и твёрдых растворов на его основе мы имеем дело с твёрдофазной реакцией, лимитирующей стадией процесса является диффузия. Следовательно, для ускорения реакции необходимо получение

для получения замещённого алюминием гексаферрита бария при степенях замещения от 0 до 4. Для этого в шихту добавляли соответствующее количество оксида алюминия, а спекание образцов проводили при 1200, 1300 и 1400 °С. Из рентгенограмм образцов (рис. 1) видно, что получить однофазный образец при больших степенях замещения не получается даже при 1400 °С.

тонкодисперсных смесей исходных материалов. Этого можно достигнуть при использовании метода совместного осаждения. В рамках данного метода взятые в стехиометрическом соотношении навески хлорида бария, шестиводного хлорида железа (III) растворяли в воде. После нейтрализации раствора (до pH = 12) с помощью водного аммиака и раствора гидроксида калия выпавший осадок гидроксидов отфильтровывали, промывали водой, сушили и дегидратировали в муфельной печи при 120 °C в течение ночи. Полученный препарат подвергали спеканию при 1350 °C в течение 5 часов. Рентгеновский фазовый анализ (рис. 2) показал, что в результате получили смесь BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это можно объяснить тем, что при подщелачивании раствора не происходит полного выделения гидроксида бария из раствора. Поэтому можно утверждать, что при получении методом соосаждения BaFe<sub>12-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>19</sub> недостаточная или, наоборот, избыточная нейтрализация приведёт к неполному выделению гидроксида алюминия из раствора.

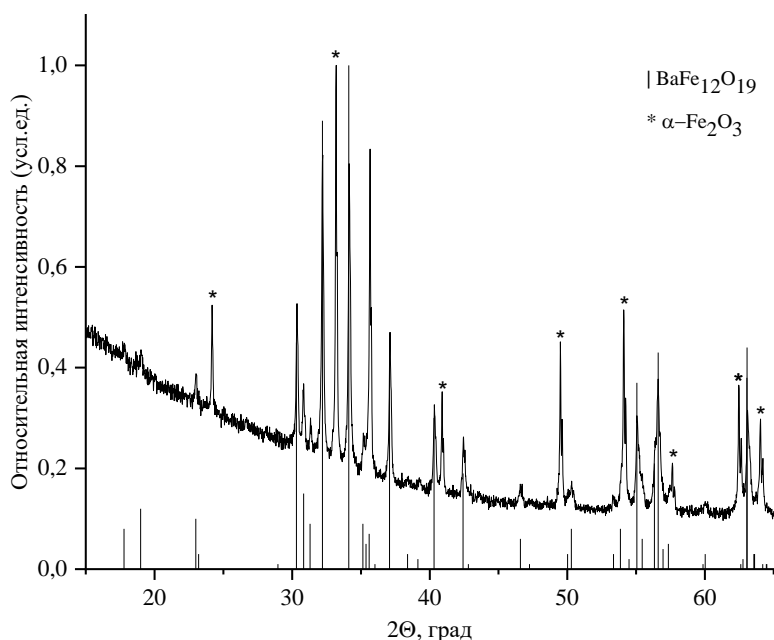


Рисунок 2 – Порошковая рентгенограмма образца BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, полученного методом соосаждения при 1350 °C

Альтернативным методом, позволяющим получить тонкодисперсную смесь, является метод золь-гель. В рамках данного подхода взятые в стехиометрическом соотношении навески нитрата бария и девятиводного нитрата железа (III) растворяли в воде и переносили в фарфоровую чашку. К смеси добавляли раствор лимонной кислоты в расчёте 3 моля кислоты на 1 моль суммарного количества

нитратов. После перемешивания при комнатной температуре смесь нейтрализовали водным раствором аммиака до значения pH = 8. Затем раствор упаривали на кипящей водяной бане, полученную массу нагревали в муфельной печи. Исследования показали, что нагрев следует проводить медленно, так как при быстром проведении процесса (в течение 1...2 часов) масса сильно раздувается и может выпасть из чашки. Таким образом, нагрев 150 °C осуществляли ступенчато со скоростью 25 °/час и изотермическими выдержками в течение 2 часов каждая. После охлаждения образца вместе с печью образовавшийся ксерогель перетирали и проводили выжигание остаточного углерода при 500 °C в течение 6 часов. Образующийся в итоге материал подвергали спеканию в корундовом тигле в течение 4 часов при различных температурах. Этапы синтеза гексаферрита бария методом золь-гель приведены на рис. 3а-е.



Рисунок 3а – Раствор нитратов  
и лимонной кислоты



Рисунок 3б – Раствор после  
нейтрализации

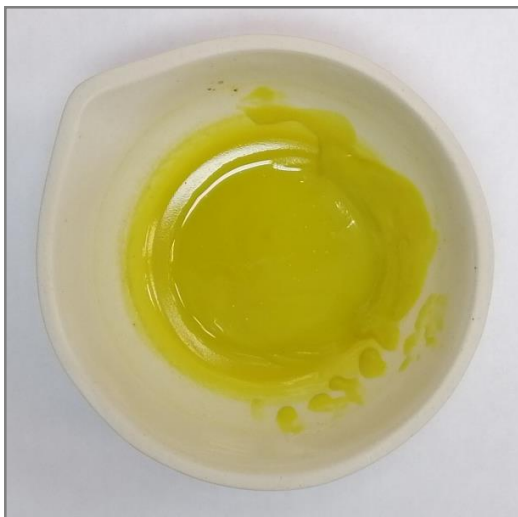


Рисунок 3в – Образовавшаяся масса  
после упаривания раствора



Рисунок 3г – Образовавшийся  
ксерогель



Рисунок 3д – Внешний вид образца  
после окисления остаточного углерода



Рисунок 3е – Внешний вид образца  
после ферритизации

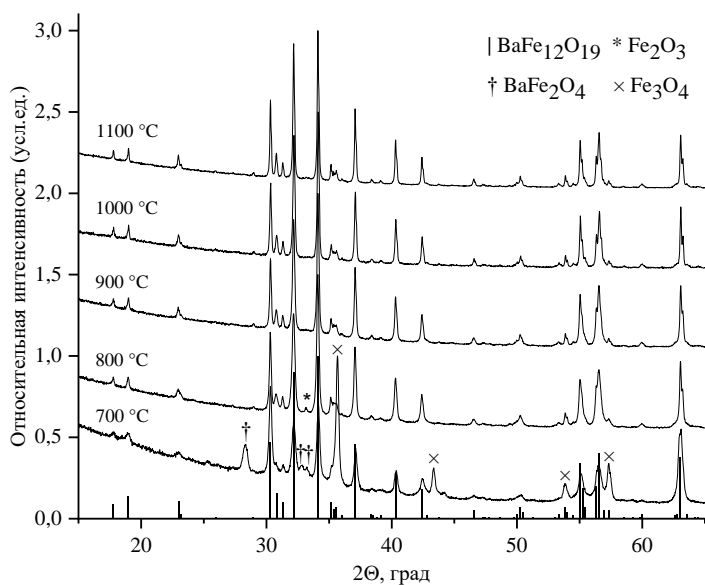


Рисунок 4 – Порошковые рентгенограммы образцов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученных золь-гель методом при различных температурах ферритизации в течение 4 часов

Рентгеновский фазовый анализ (рис 4) показал, что для полного проведения ферритизации  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  достаточно выдержка при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Учитывая тот факт, что для получения  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  требуется более высокая температура спекания, было решено проводить его ферритизацию при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Результаты рентгеновского фазового анализа подтверждают образование фазы гексаферрита и отсутствие примесных фаз (рис. 5).

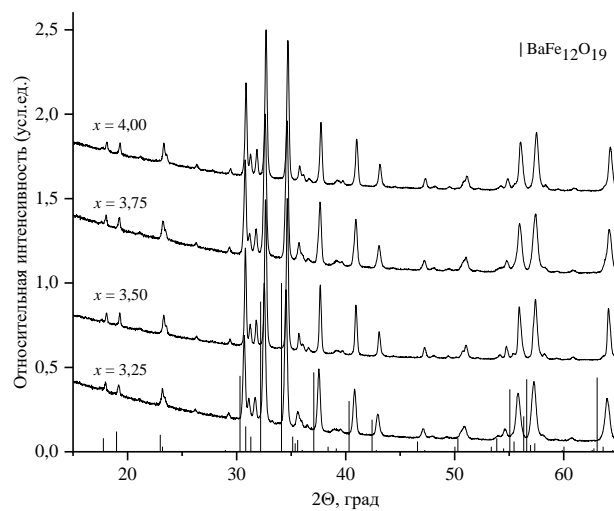
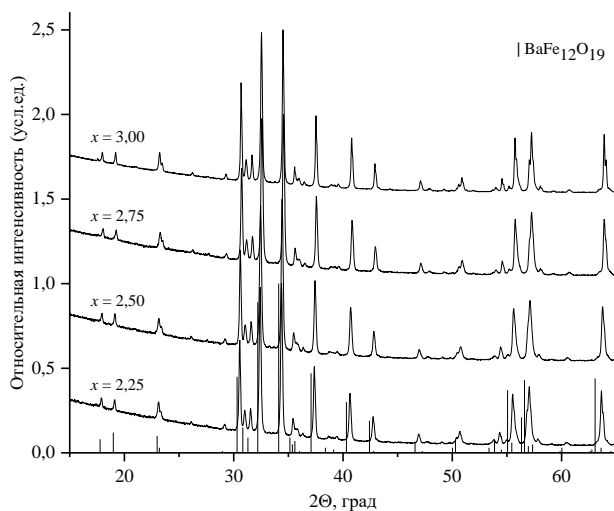
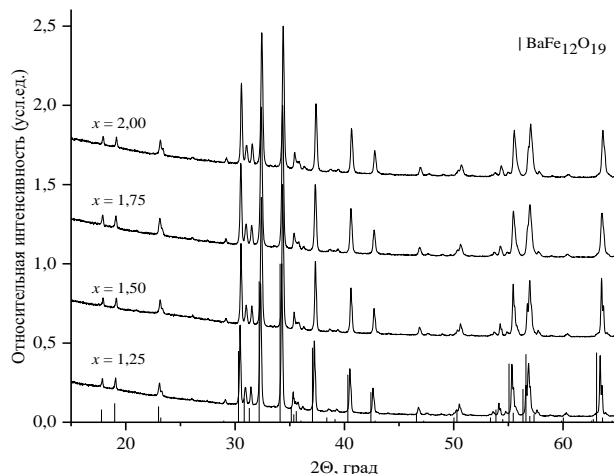
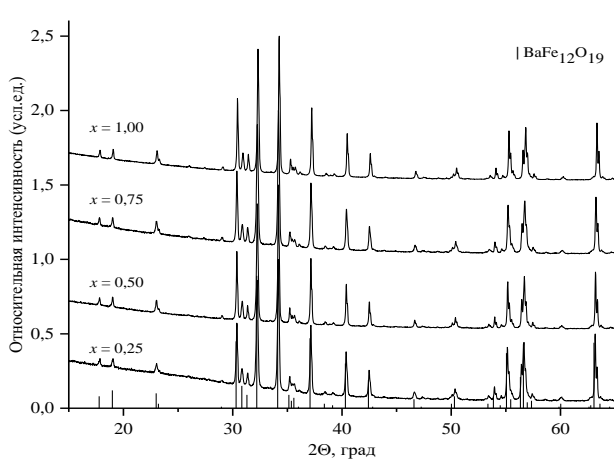


Рисунок 5 – Порошковые рентгенограммы образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  (при  $x$  от 0,25 до 4,00), полученных золь-гель методом при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 часов

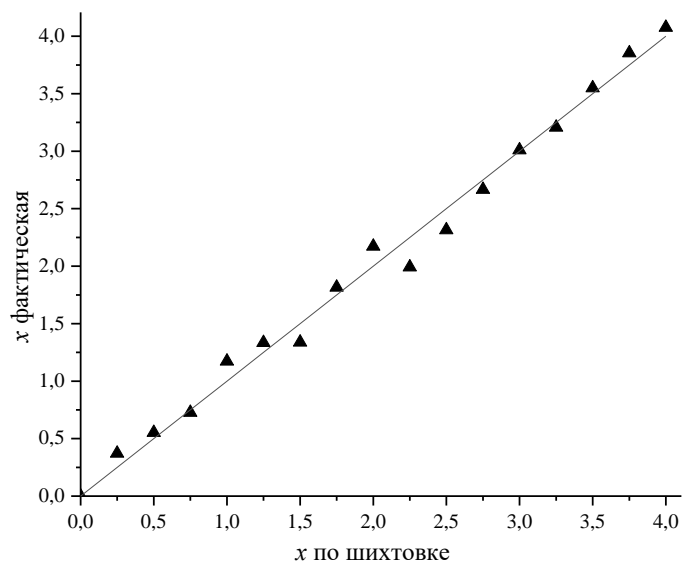


Рисунок 6 – Сопоставление результатов рентгеноспектрального микроанализа образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  с составом шихты

свидетельствуют о том, что золь-гель метод позволяет эффективно получать замещённый алюминием гексаферрит бария (вплоть до  $x = 4$ ) в относительно мягких условиях без необходимости длительной выдержки образцов.

Рентгеноспектральный микроанализ показал, что химический состав полученных образцов соответствует шихтовке. Графическое отображение результатов химического анализа приведено на рис. 6. С помощью комплекса сканирующей электронной микроскопии были получены микрофотографии образцов (рис. 7). Видно, что увеличением степени замещения происходит уменьшение размера частиц гексаферрита. Таким образом, полученные результаты

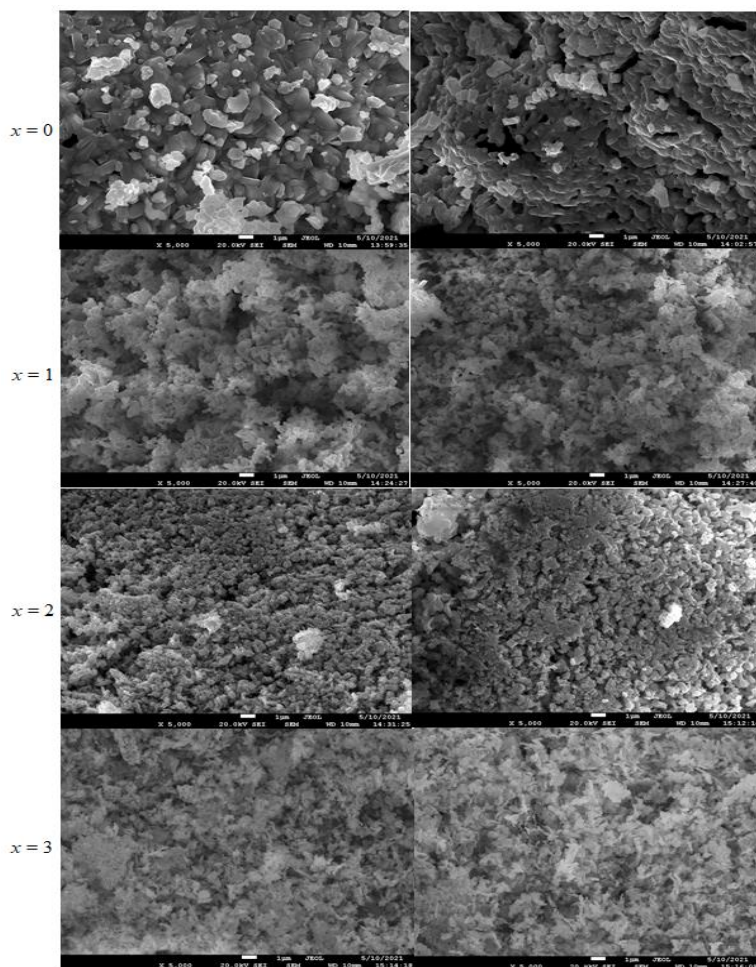


Рисунок 7 – Микрофотографии образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

Полученные рентгенограммы использовали для расчёта параметров элементарной ячейки нелегированного и замещённого алюминием гексаферрита бария. Расчет был основан на использовании полнопрофильного анализа по Ритвельду. Исходя из полученных значений  $a$  и  $c$ , был проведён расчёт объёма элементарной ячейки гексаферрита. Из табл. 1 видно, что параметры элементарной ячейки и её объём (для чистого  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) согласуются с литературными данными.

Таблица 1 – Параметры кристаллической решётки образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

$x$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0 [50]	5,8928(3)	23,201(3)	698,74
0	5,8922(5)	23,2131(19)	697,9
0,25	5,8845(5)	23,181(2)	695,2
0,50	5,8799(4)	23,1538(18)	693,3
0,75	5,8744(2)	23,1275(11)	691,2
1,00	5,8685(4)	23,1039(18)	689,1
1,25	5,8628(5)	23,090(2)	687,3
1,50	5,8569(2)	23,0718(12)	685,4
1,75	5,8509(3)	23,0476(15)	683,3
2,00	5,8461(3)	23,0343(14)	681,8
2,25	5,8411(6)	23,014(2)	680,0
2,50	5,8363(3)	23,0124(17)	678,8
2,75	5,8323(3)	22,9957(16)	677,4
3,00	5,8239(2)	22,9590(13)	674,4
3,25	5,8179(4)	22,953(2)	672,8
3,50	5,8126(3)	22,9297(18)	670,9
3,75	5,8019(5)	22,903(2)	667,7
4,00	5,8002(10)	22,893(4)	667,0

Из рис. 8а-б видно, что параметры  $a$  и  $c$  линейно убывают с ростом степени замещения  $x$ . Как следствие, объём элементарной ячейки убывает с увеличением  $x$ . Это можно объяснить меньшим радиусом иона  $\text{Al}^{3+}$  – так при координационном числе равном четырём:  $r(\text{Al}^{3+}) = 0,53 \text{ Å}$ ,  $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,63 \text{ Å}$ .

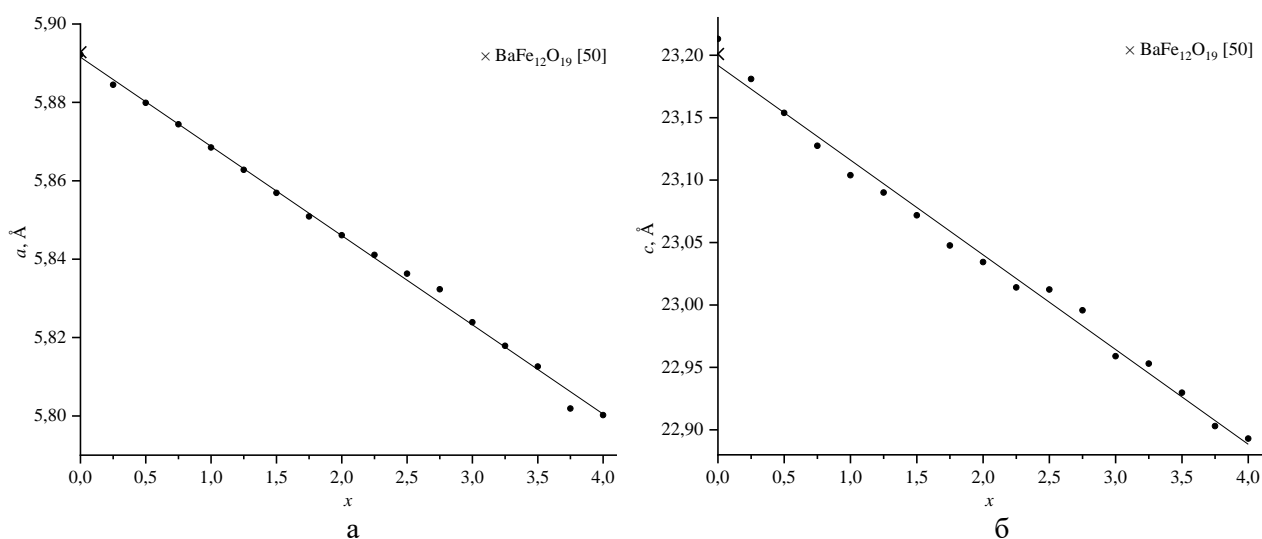


Рисунок 8 – Зависимости параметров структуры  $a$  (а) и  $c$  (б) от степени замещения алюминием  $x$  в  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$



С использованием метода наименьших квадратов была проведена линейная аппроксимация имеющихся данных и получены аналитические зависимости параметров  $a$  и  $c$  от степени замещения  $x$  (коэффициент достоверности аппроксимации  $R^2 > 0,99$ ):

$$a = 5,8915 - 0,022759 \cdot x, \quad (1)$$

$$c = 23,192 - 0,075871 \cdot x. \quad (2)$$

В рамках изучения зависимости функциональных характеристик от степени замещения железа алюминием в гексаферрите бария проводилось определение температуры Кюри материалов. Для этого применяли метод дифференциального термического анализа – значение температуры Кюри находили из кривых нагрева ДСК. Для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  было получено значение равное  $446^\circ\text{C}$ , что соответствует литературным данным и свидетельствует о корректности применяемой методики. Из рис. 9 видно, что температура Кюри убывает с ростом степени замещения – это находится в полном соответствии с теоретическими представлениями, так как замещение магнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на немагнитные  $\text{Al}^{3+}$  должно приводит к ослаблению магнитных свойств материала.

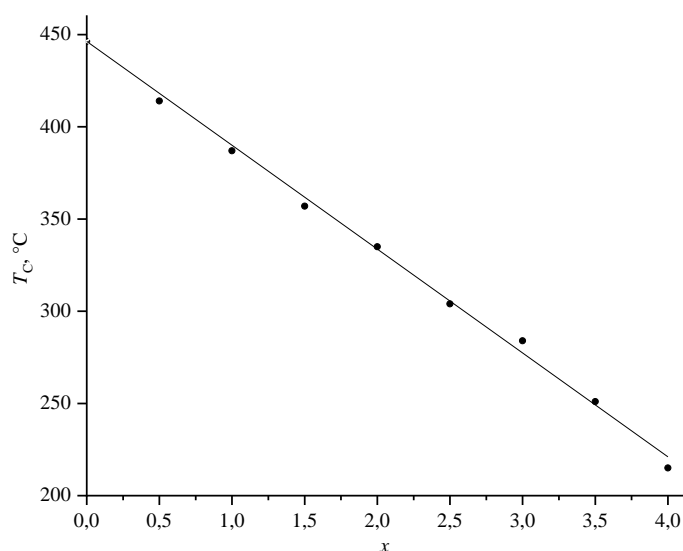


Рисунок 9 – Зависимость температуры Кюри образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  от степени замещения алюминием  $x$

Из рисунка также видно, что полученные результаты хорошо укладываются на прямую линию. С использованием метода наименьших квадратов была проведена линейная аппроксимация имеющихся данных и получена аналитическая зависимость ( $R^2 > 0,99$ ):

$$T_C = 444,1 - 55,77 \cdot x. \quad (3)$$

Также в рамках изучения функциональных характеристик твёрдых растворов на основе гексаферрита бария было проведено исследование параметров намагниченности материалов. Пример полученных кривых намагничивания приведён на рис. 10. Из полученных результатов (табл. 2) видно, что с увеличением степени замещения  $x$  происходит уменьшение намагниченности насыщения ( $M_s$ ) и остаточной намагниченности ( $M_r$ ). Графическое отображение этих результатов приведено на рис. 11а-б. Данный факт также можно объяснить заменой иона  $\text{Fe}^{3+}$ , магнитный момент которого  $5\mu_B$ , парамагнитным ионом  $\text{Al}^{3+}$ . Также замещение алюминием снижает сверхобменное взаимодействие и приводит к нарушению магнитного упорядочения.

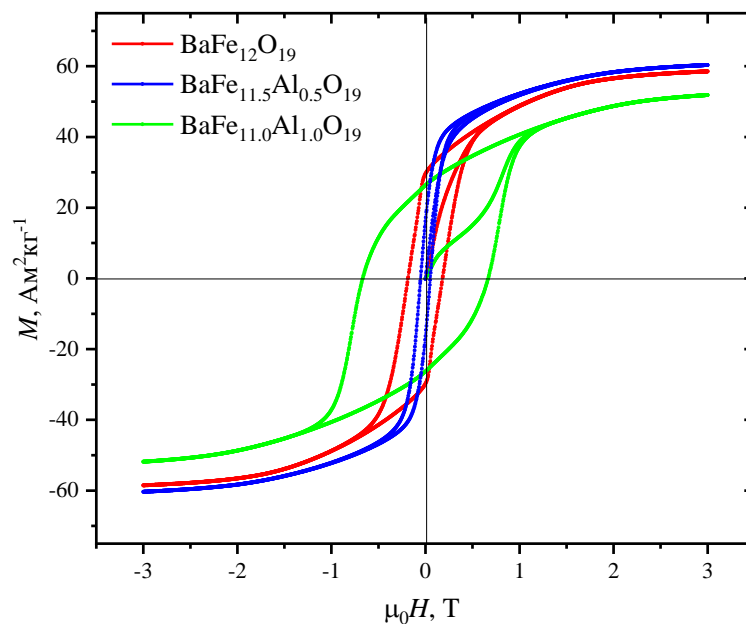


Рисунок 10 – Пример кривых намагничивания  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x$  от 0 до 1,0)

Таблица 2 – Параметры намагниченности образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x$  от 0 до 4)

$x$	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
$M_s, \text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	58,5	60,3	51,8	42,35	33,67	24,96	17,34	13,46	8,4
$M_r, \text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	30,1	19,22	26,59	23,63	20,79	19,81	11,47	8,15	4,85
$\mu_0 H_c, \text{T}$	0,184	0,052	0,670	0,070	0,100	0,111	0,300	1,650	1,500

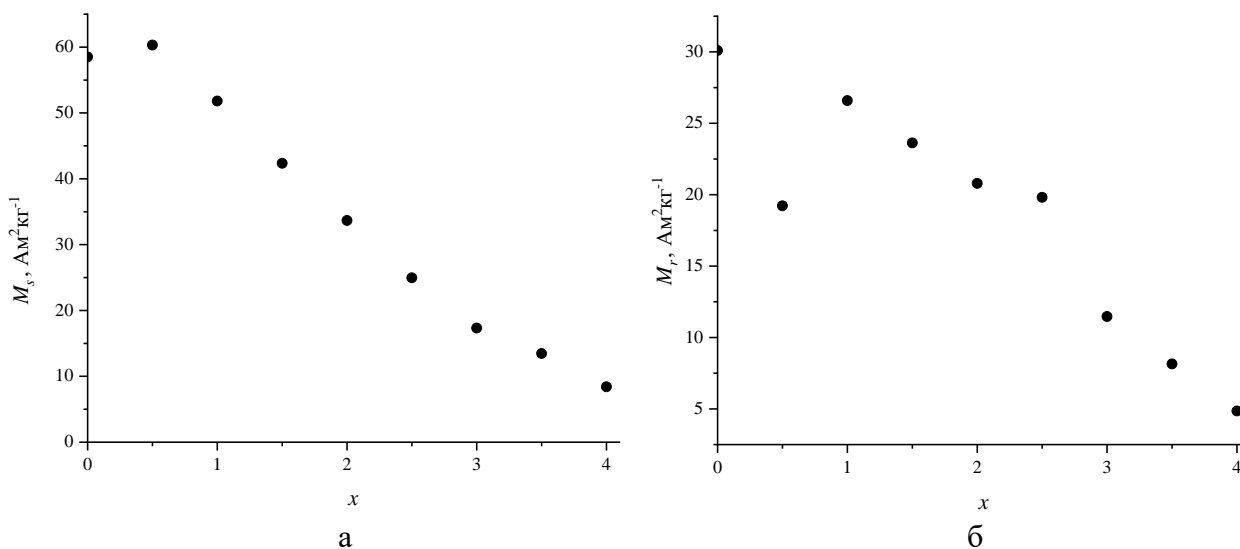


Рисунок 11 – Зависимости намагниченности насыщения (а) и остаточной намагниченности (б) образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  от степени замещения  $x$

При этом изменение значения коэрцитивной силы с увеличением степени замещения железа алюминием (табл. 2) имеет более сложный характер. Это является следствием того, что данная характеристика весьма чувствительна к морфологии и размеру частиц материала, изучение чего не входило в перечень задач данного диссертационного исследования.

Изучение зависимости функциональных характеристик твёрдых растворов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  от степени легирования алюминием завершает измерение электродинамических характеристик – комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей в диапазоне частот от 2 до 18 ГГц. На рис. 12а-б приведены частотные зависимости реальной и мнимой части диэлектрической проницаемости исследованных материалов.

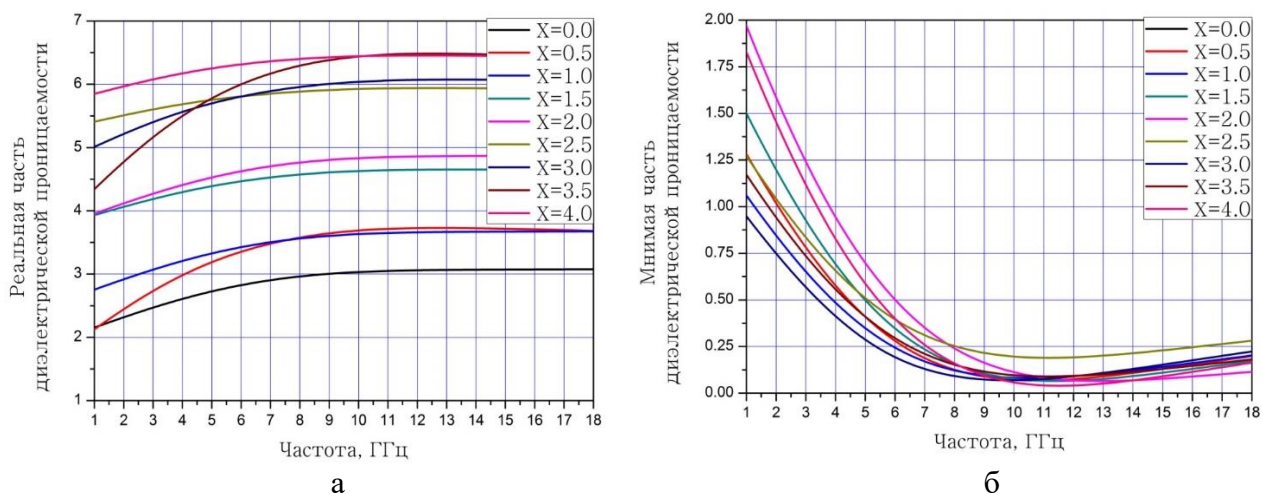


Рисунок 12 – Зависимости реальной (а) и мнимой (б) части диэлектрической проницаемости образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  от частоты

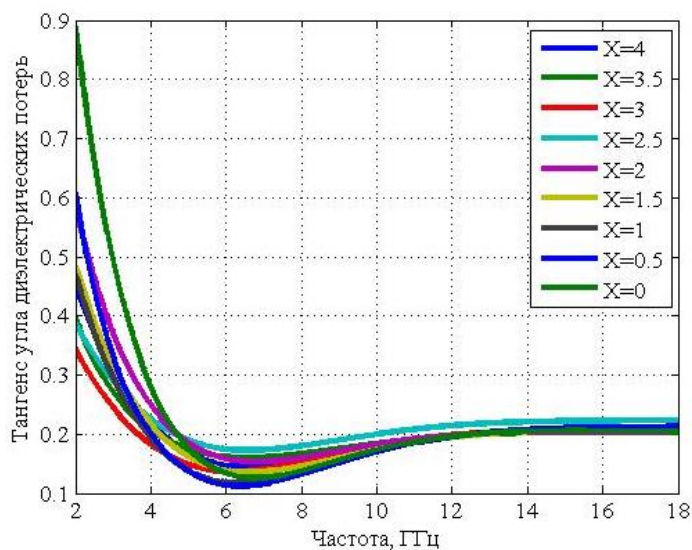


Рисунок 13 – Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  от частоты

Установлено, что происходит увеличение значения реальной части диэлектрической проницаемости от 3 (для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) до 6 ( $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ ). Также происходит рост мнимой части диэлектрической проницаемости от 0,01 (для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) до 0,1 (для  $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ ). На рис. 13 приведёно графическое отображение расчёта тангенса угла диэлектрических потерь гексаферрита бария и твёрдых растворов на его основе.

Видно, что с увеличением замещения железа алюминием происходит рост данного параметра.

На рис. 14а-б приведены частотные зависимости реальной и мнимой части магнитной проницаемости нелегированного и замещённого алюминием гексаферрита бария. Видно, что значительного изменения значений магнитной проницаемости для линейки составов не прослеживается.

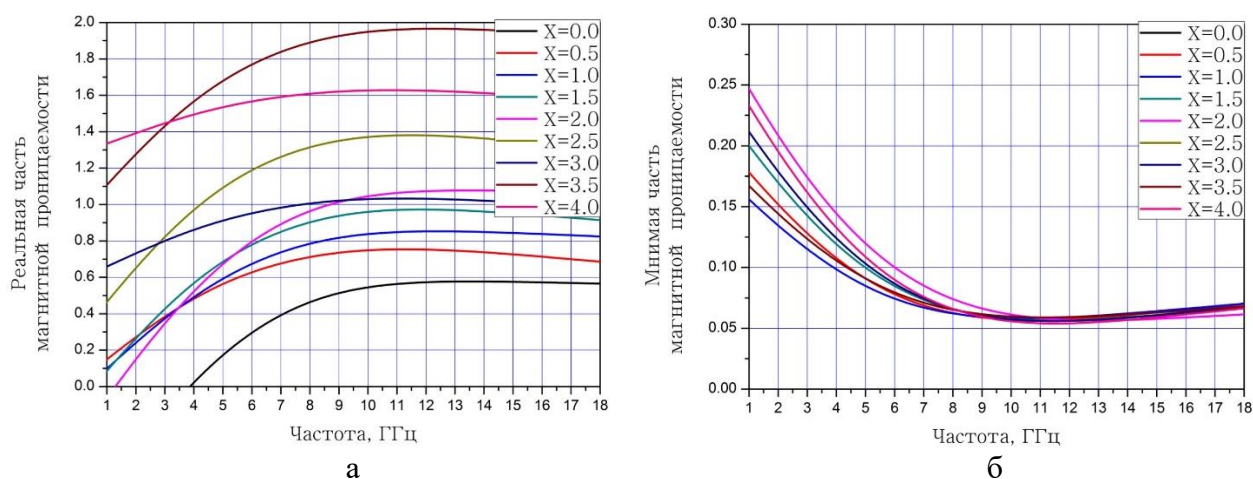


Рисунок 14 – Зависимости реальной (а) и мнимой (б) части магнитной проницаемости образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  от частоты

### Выводы

1. Подобран комплекс экспериментального оборудования, обеспечивающего реализацию ряда методов получения керамики на основе гексаферритов, а именно: керамический метод, метод соосаждения, золь-гель (цитратный) метод. Проведён синтез гексаферрита бария с применением данных подходов. Установлено, что формирование гомогенного гексаферрита бария в случае реализации золь-гель метода происходит уже при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

2. Отработаны комплексы физико-химических параметров, обеспечивающие гарантированное получение гомогенных твердых растворов на основе гексаферрита бария с высокими степенями замещения железа алюминием –  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x$  от 0 до 4) золь-гель методом.

3. Установлена взаимосвязь содержания алюминия в матрице гексаферрита бария с параметрами кристаллической структуры образцов. Выявлено влияние степени замещения алюминием железа в гексаферрите бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  при  $x$  от 0 до 4 на кристаллическую структуру: повышение концентрации алюминия ведет к монотонному снижению параметров кристаллической решетки от  $a = 5,8922(5)\text{ \AA}$ ,  $c = 23,2132(19)\text{ \AA}$  для состава  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  до от  $a = 5,8002(10)\text{ \AA}$ ,  $c = 22,893(4)\text{ \AA}$  для состава  $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ .

4. Определена зависимость магнитных характеристик от степени замещения алюминием  $x$ . Обнаружено линейное уменьшение температуры Кюри с  $446$  до  $215\text{ }^\circ\text{C}$  при увеличении  $x$ . Установлено, что намагниченность насыщения монотонно снижается с ростом степени замещения: от  $60\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  для состава  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  до  $8\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  для состава  $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ . Аналогично, с ростом  $x$  от 0 до 4 монотонно снижается остаточная намагниченность с  $30$  до  $5\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ . Определенного влияния степени замещения на коэрцитивную силу не выявлено.

5. Изучение электродинамических характеристик полученных материалов в диапазоне от 2 до 18 ГГц позволило впервые определить влияние степени замещения алюминием в  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  на диэлектрическую проницаемость: установлено увеличение значений реальной части диэлектрической проницаемости (от 3 для состава  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  до 6 для состава  $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ ) и мнимой части диэлектрической проницаемости (от 0,01 для состава  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  до 0,1 для состава  $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ ). Значительного изменения значений магнитной проницаемости для линейки составов не обнаружено. Расчёт тангенса угла диэлектрических потерь показал, что данная величина сопоставима со значениями для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . С увеличением замещения железа алюминием происходит увеличение мнимой части диэлектрической проницаемости и, как следствие, рост значения  $\text{tg}\delta$ .

### Список литературы

1. Serrà A. et al. Photocatalytic treatment of natural waters. Reality or hype? The case of cyanotoxins remediation // *Water Res.* 2021. Vol. 188.
2. Medhi R., Marquez M.D., Lee T.R. Visible-Light-Active Doped Metal Oxide Nanoparticles: Review of their Synthesis, Properties, and Applications // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. Vol. 3, № 7. P. 6156–6185.
3. Gratzel M. Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1999. Vol. 4. P. 314–321.
4. Hadei M. et al. A comprehensive systematic review of photocatalytic degradation of pesticides using nano  $\text{TiO}_2$  // *Environ. Sci. Pollut. Res. Environmental Science and Pollution Research*, 2021. Vol. 28, № 11. P. 13055–13071.
5. Pascariu P., Homocianu M. ZnO-based ceramic nanofibers: Preparation, properties and applications // *Ceramics International*. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 45, № 9. P. 11158–11173.
6. Saad S.R. et al. Self-Cleaning Technology in Fabric: A Review // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 133, № 1.
7. Verbič A., Gorjanc M., Simončič B. Zinc oxide for functional textile coatings: Recent advances // *Coatings*. 2019. Vol. 9, № 9. P. 550.
8. Montazer M., Amiri M.M. ZnO Nano Reactor on Textiles and Polymers: Ex-Situ ZnO Nano Reactor on Textiles and Polymers: Ex-Situ and In-Situ Synthesis, Application and Characterization // *J. Phys. Chem. B.* 2014. Vol. 118, № 6. P. 1453–1706.
9. Talaat A. et al. Review on soft magnetic metal and inorganic oxide nanocomposites for power applications // *J. Alloys Compd.* Elsevier, 2021. Vol. 870. 159500.
10. Thakur P. et al. A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications // *Ceramics International*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 46, № 10. P. 15740–15763.
11. de Julián Fernández C. et al. Progress and prospects of hard hexaferrites for permanent magnet applications // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2021. Vol. 54, № 15. 153001.
12. Narang S.B., Pubby K. Nickel Spinel Ferrites: A review // *J. Magn. Magn. Mater.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 519. 167163.
13. Houbi A. et al. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 529. 167839.

14. Chandel M. et al. A review on structural, electrical and magnetic properties of Y-type hexaferrites synthesized by different techniques for antenna applications and microwave absorbing characteristic materials // *AIMS Mater. Sci.* 2020. Vol. 7, № 3. P. 244–268.
15. Srinivasan G. et al. Ferrite-piezoelectric heterostructures for microwave and millimeter devices: Recent advances and future possibilities // *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.* 2014. Vol. 61. P. 25–29.
16. Mallmann E.J.J. et al. Yttrium iron garnet: Properties and applications review // *Solid State Phenom.* 2013. Vol. 202. P. 65–96.
17. Urdă A. et al. Co and Ni ferros spinels as catalysts for propane total oxidation // *Catal. Commun. Elsevier*, 2009. Vol. 10, № 13. P. 1651–1655.
18. Xu A. et al. Activity and leaching features of zinc-aluminum ferrites in catalytic wet oxidation of phenol // *J. Hazard. Mater. Elsevier*, 2007. Vol. 147, № 1–2. P. 449–456.
19. Faungnawakij K. et al. Hydrogen production from dimethyl ether steam reforming over composite catalysts of copper ferrite spinel and alumina // *Appl. Catal. B Environ. Elsevier*, 2007. Vol. 74, № 1–2. P. 144–151.
20. Dantas J. et al. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthesized in pilot-scale // *Arab. J. Chem. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 13, № 1. P. 3026–3042.
21. Sharifianjazi F. et al. Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles doped with metal ions: A review // *Ceramics International. Elsevier Ltd*, 2020. Vol. 46, № 11. P. 18391–18412.
22. Ashok A., Kennedy L.J. Magnetically Separable Zinc Ferrite Nanocatalyst for an Effective Biodiesel Production from Waste Cooking Oil // *Catal. Letters. Springer US*, 2019. Vol. 149, № 12. P. 3525–3542.
23. Bayon A. et al. Experimental, computational and thermodynamic studies in perovskites metal oxides for thermochemical fuel production: A review // *International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier Ltd*, 2020. Vol. 45, № 23. P. 12653–12679.
24. Zeng Z. et al. Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: Design, synthesis, properties and applications // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 49, № 4. P. 1109–1143.
25. Khan R. et al. Role of perovskites as a bi-functional catalyst for electrochemical water splitting: A review // *Int. J. Energy Res.* 2020. Vol. 44, № 12. P. 9714–9747.
26. Manos D., Miserli K., Konstantinou I. Perovskite and spinel catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation of organic pollutants in water and wastewater systems // *Catalysts*. 2020. Vol. 10, № 11. 1299.
27. Feng J. et al. Al substituted Ba ferrite films with high coercivity and excellent squareness for low noise perpendicular recording layer // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 85, № 8. P. 6139–6141.
28. Zhou X.Z. et al. Co-Sn substituted barium ferrite particles // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 75, № 10. P. 5556–5558.
29. Qiu J. et al. Effect of aluminum substitution on microwave absorption properties of barium hexaferrite // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98, № 10. 103905.
30. Feng J. et al. Effects of Al substitution for Fe in Ba ferrite thin films // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 193, № 1. P. 152–154.
31. Ustinov A.B. et al. Al substituted Ba-hexaferrite single-crystal films for millimeter-wave devices // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105, № 2. 023908.
32. Huang J. et al. One-step synthesis of phosphorus/oxygen co-doped g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /anatase  $\text{TiO}_2$  Z-scheme photocatalyst for significantly enhanced visible-light photocatalysis degradation of enrofloxacin // *J. Hazard. Mater. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 386. 121634.
33. Albanese G., Asti G., Batti P. On the effects of partial substitution of Fe by Ga in  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  // *Nuovo Cim. B Ser.* 10. 1968. Vol. 58, № 2. P. 467–479.

34. Thongmee S. et al. Fluctuations in the Local Fields Due to Al<sup>3+</sup> Ions Substitution in the M-Type Barium Hexaferrites, BaFe<sub>12-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>12</sub> // *Int. J. Mod. Phys. B*. 1998. Vol. 12, № 27 & 28. P. 2847–2855.
35. Kubo O., Ogawa E. Barium ferrite particles for high density magnetic recording // *J. Magn. Magn. Mater.* 1994. Vol. 134, № 2. P. 376–381.
36. Pavlova S.G., Balbashov A.M., Rybina L.N. Single crystal growth from the melt and magnetic properties of hexaferrites-aluminates // *J. Cryst. Growth*. North-Holland, 2012. Vol. 351, № 1. P. 161–164.
37. Vinnik D.A. et al. Structural and millimeter-wave characterization of flux grown Al substituted barium hexaferrite single crystals // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd, 2015. Vol. 41, № 10. P. 12728–12733.
38. Sehar F. et al. Co-existence of Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of Bi<sup>3+</sup> Substituted M-type Barium Hexaferrites // *J. Supercond. Nov. Magn. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2020. Vol. 33, № 7. P. 2073–2086.
39. Ahmed A. et al. Effect of aluminium substitution on low energy electrostatics of barium-lead M-type hexagonal ferrites // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. Vol. 1389. P. 012044.
40. Aisiyah M.C., Zainuri M., Ristiani D. Magnetic and microwave absorbing properties of Zn-substituted Barium M-Hexaferrite in X-band frequency range // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 496. 012024.
41. Xu Z. et al. 3D graphene aerogel composite of 1D-2D Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction with excellent adsorption and visible-light photocatalytic performance // *J. Colloid Interface Sci.* Academic Press Inc., 2020. Vol. 563. P. 131–138.
42. Karthik P., Naveen Kumar T.R., Neppolian B. Redox couple mediated charge carrier separation in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuO photocatalyst for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production // *Int. J. Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 45, № 13. P. 7541–7551.
43. Gao X. et al. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites by regulating stacked thickness of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets // *Environ. Pollut.* Elsevier Ltd, 2020. Vol. 257. 113577.
44. Liu D. et al. ZIF-67-Derived 3D Hollow Mesoporous Crystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Wrapped by 2D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets for Photocatalytic Removal of Nitric Oxide // *Small*. 2019. Vol. 15, № 31. 1902291.
45. Devi M. et al. Fabrication of nanostructured NiO/WO<sub>3</sub> with graphitic carbon nitride for visible light driven photocatalytic hydroxylation of benzene and metronidazole degradation // *New J. Chem.* 2019. Vol. 43, № 36. P. 14616–14624.
46. Chen K. et al. Electronic structure of heterojunction MoO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalyst for oxidative desulfurization // *Appl. Catal. B Environ.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 238. P. 263–273.
47. Wang S. et al. High coercivity in mechanically alloyed BaFe<sub>10</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>19</sub> // *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. Vol. 219, № 2. P. 206–212.
48. El-Sayed S.M. et al. Magnetic behavior and dielectric properties of aluminum substituted M-type barium hexaferrite // *Phys. B Condens. Matter*. Elsevier B.V., 2013. Vol. 426. P. 137–143.
49. Albanese G., Carbuicchio M., Deriu A. Substitution of Fe<sup>3+</sup> by Al<sup>3+</sup> in the Trigonal Sites of M-Type Hexagonal Ferrites // *Nuovo Cim. B*. 1973. Vol. 15, № 2. P. 147–158.
50. Shin H.S., Kwon S.-J. A suggestion on the standard x-ray powder diffraction pattern of barium ferrite // *Powder Diffr.* 1992. Vol. 7, № 4. P. 212–214.

**Список опубликованных работ по теме диссертации.**

**Статьи, входящие в рецензируемые научные издания, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.**

1. Чернуха, А.С. Использование метода самовозгорания для получения замещённого алюминием гексаферрита бария / А.С. Чернуха, А.А. Зверева, Г.М. Зирник и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 3. – С. 114–123.
2. Чернуха, А.С. Получение гексаферрита бария методом самовозгорания / А.С. Чернуха, А.А. Зверева, Г.М. Зирник и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 3. – С. 92–102.
3. Винник, Д.А. Твердофазный синтез частично замещенного титаном гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$  / Д.А. Винник, Д.С. Клыгач, А.С. Чернуха и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 28–33.

**Статьи, входящие в международную реферативную базу данных Web of Science.**

1. Vinnik, D.A. Effect of treatment conditions on structure and magnetodielectric properties of barium hexaferrites / D.A. Vinnik, F.V. Podgornov, N.S. Zabeivorota, E.A. Trofimov, V.E. Zhivulin, A.S. Chernukha et al. // J. Magn. Magn. Mater., 2020, vol. 498, 166190.
2. Gudkova, S.A. Synthesis, structure and properties of barium and barium lead hexaferrite / S.A. Gudkova, D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin, A.S. Chernukha et al. // J. Magn. Magn. Mater., 2019, vol. 470, pp. 101–104.
3. Vinnik, D.A. Morphology and magnetic properties of pressed barium hexaferrite  $BaFe_{12}O_{19}$  materials / D.A. Vinnik, A.S. Chernukha, S.A. Gudkova et al. // J. Magn. Magn. Mater., 2018, vol. 459, pp. 131–135.

**Статьи в других изданиях:**

1. Чернуха, А.С. Изучение структуры и механических свойств порошков гексаферрита стронция / А.С. Чернуха, Д.А. Винник, С.А. Гудкова // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2019. – Т.7, №1. – С. 26-29.
2. Gudkova, S.A. The thermal expansion of solid state  $BaFe_{12}O_{19}$  and flux  $Ba_{0.8}Pb_{0.2}Fe_{12}O_{19}$  pellets / S.A. Gudkova, A.S. Chernukha, D.A. Vinnik // Solid State Phenom, 2017, vol. 265, pp. 906–910.
3. Винник, Д.А. Выращивание монокристаллов гексагональных ферритов из раствора / Д.А. Винник, А.С. Чернуха, Л.С. Машковцева, В.Е. Живулин, С.А. Гудкова и др. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в пяти томах. Екатеринбург: Уральское отделение РАН. – 2016. – С.229.
4. Трофимов, Е.А. Совершенствование параметрической базы для описания фазовых равновесий в оксидных системах, включающих ферриты бария / Е.А. Трофимов, Д.А. Винник, А.С. Чернуха и др. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 томах. Екатеринбург: Уральское отделение РАН. – 2016. – С. 210.
5. Винник, Д.А. Исследование влияния давления прессования на фазообразование гексаферрита бария / Д.А. Винник, М.Ф. Гафаров, К.П. Павлова, Л.С. Машковцева, А.С. Чернуха и др. // Наука ЮУрГУ. Материалы 67-й научной конференции. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. – 2015. – С. 824-828.
6. Винник, Д.А. Оптимизация режима твердофазного синтеза гексаферрита бария  $BaFe_{12}O_{19}$  / Д.А. Винник, К.П. Павлова, М.Ф. Гафаров, Л.С. Машковцева, А.С. Чернуха и др. // Наука ЮУрГУ. Материалы 67-й научной конференции. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. – 2015. – С. 828-833.