

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский технологический университет
«МИСИС»

На правах рукописи

Аль-Хафаджи Хусам Имад Махмуд

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ И НАНОРАЗМЕРНЫХ
ПОРОШКОВ $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ В ЖЕЛЕЗНОЙ
ПОДРЕШЕТКЕ

Специальность 1.3.11 – Физика полупроводников

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.т.н., Миронович Андрей Юрьевич

Москва – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 Общие сведения о ферритах.....	10
1.1.1 Структура и химический состав гексаферритов М-типа	11
1.1.2 Свойства и применение гексаферритов М-типа	15
1.1.3 Методы синтеза гексаферритов.....	16
1.1.3.1 Керамическая технология.....	16
1.1.3.2 Золь-гель метод	17
1.1.3.3 Химическое соосаждение	18
1.1.3.4 Гидротермальный синтез.....	19
1.1.4 Перспективные направления применения наночастиц гексаферритов.....	19
1.2 Особенности гидротермального синтеза гексаферритов	22
1.3 Влияние замещений на магнитные свойства гексаферритов	25
1.4 Низкотемпературное спекание гексаферритов.....	30
1.4.1 Основы низкотемпературного спекания	31
1.4.2 Легкоплавкие добавки для жидкофазного спекания гексаферритов.....	34
1.4.2.1 Оксид бора	34
1.4.2.2 Оксид висмута	35
1.4.2.3 Прочие добавки	36
ГЛАВА 2. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА	38
2.1 Исследование эффекта соотношений Fe/Ba и Fe/Sr на фазовый состав и свойства получаемых гексаферритов	38
2.2 Исследование эффекта температуры и времени гидротермального синтеза на фазовый состав получаемых порошков	50
2.3 Выводы к главе 2	52
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗАМЕЩЕННОГО ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ	53
3.1 Синтез и исследование $BaFe_{12-x}Ni_xO_{19}$	53
3.2 Синтез и исследование $BaFe_{12-x}Co_xO_{19}$	63
3.3 Расчет зависимости коэрцитивной силы однодоменной частицы гексаферрита бария от ее морфологии.....	73
3.4 Синтез и исследование $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$	81
3.5 Синтез и исследование $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$	89
3.6 Выводы к главе 3	98

ГЛАВА 4. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ	99
4.1 Методика синтеза образцов.....	99
4.2 Синтез и исследование гексаферритов бария, отожженных в присутствии борной кислоты	101
4.3 Синтез и исследование гексаферритов бария, отожженных в присутствии оксидов бора или висмута.....	104
4.4 Выводы к главе 4	108
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	109
Использованная литература	111

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В последние десятилетия наблюдается значительный интерес к разработке новых материалов с уникальными магнитными свойствами, что обусловлено их широким спектром применения в таких областях как электроника, медицинская техника, хранение данных. Среди множества типов магнитных материалов гексаферриты М-типа выделяются благодаря своим выдающимся характеристикам, таким как высокие частоты ферромагнитного резонанса, умеренная намагниченность насыщения, высокая коэрцитивная сила, сильная одноосная анизотропия, высокая температура Кюри, химическая стабильность. Эти свойства делают ферриты М-типа идеальными кандидатами для использования в самых разных приложениях от СВЧ-техники до постоянных магнитов.

Разработка новых материалов на основе гексаферритов М типа основана на двух основных аспектах: 1) управление микроструктурой материала за счет применения определенных методов и условий синтеза; 2) изменение химического состава феррита. Комбинирование этих двух подходов дает возможность получать материалы с уникальными характеристиками. Так, в последние годы особенно актуальны исследования гексаферритов в наноструктурном состоянии – тонких пленок, наночастиц, нанокристаллической керамики. Это обусловлено как развитием методов получения наноматериалов, так и разработкой теоретических основ практического приложения наноструктурных гексаферритов (самосмещенных СВЧ-устройств, наночастиц для медицинских приложений, наноструктурной керамики для постоянных магнитов с улучшенными характеристиками).

Особый интерес представляет гидротермальный синтез гексаферритов. Во-первых, эта методика позволяет снизить температуру синтеза в несколько раз. Во-вторых, получаемые ферриты представляют собой порошки, состоящие из дискретных кристаллитов, размерами которых можно управлять посредством условий синтеза. Это особенно важно для создания анизотропных гексаферритовых материалов посредством обработки начального порошка в магнитном поле. Такие материалы могут быть использованы при создании постоянных магнитов, устройств памяти, планарных СВЧ-приборов.

К сожалению, по сравнению с другими технологиями синтеза ферритов, гидротермальный метод не так распространен и, соответственно, недостаточно изучен. В частности, особенно мало работ, посвященных изучению влияния замещений железа другими катионами на свойства гексаферритов, полученных данным методом. Между тем известно, что свойства замещенных ферритов зависят не только от концентрации и типа замещающего элемента, но и от условий получения, обеспечивающих различное катионное распределение в

структуре феррита. Кроме того, сторонние катионы могут по-разному влиять на кинетику процесса и вызывать изменение микроструктуры, что также сказывается на свойствах материалов. В связи с этим замещенные ферриты, полученные гидротермальным методом, по своим характеристикам могут значительно отличаться от ферритов аналогичных составов, синтезированных другими способами.

Данная работа направлена на то, чтобы расширить имеющиеся представления о гидротермальном синтезе гексаферритов, в частности, изучить влияние различных замещающих катионов на магнитные свойства ферритов, а также рассмотреть возможные практические приложения полученных материалов.

Цель и основные задачи работы

Цель работы: Выявить зависимость магнитных свойств и микроструктуры гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$, полученных методом гидротермального синтеза, от типа и концентрации замещающего элемента и рассмотреть возможности практического применения данных ферритов.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Получить наночастицы гексаферритов М-типа методом гидротермального синтеза.
2. Изучить и объяснить влияние замещений железа кобальтом, никелем, хромом или алюминием на магнитные свойства наночастиц гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$.
3. Исследовать эффект влияния легкоплавких добавок Bi_2O_3 и V_2O_3 на спекание полученных наночастиц при 900°C .

Научная новизна

1. Впервые методом гидротермального синтеза получены замещенные ферриты $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x=0; 0,1; 0,3; 0,5$); $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0,0; 0,1; 0,3; 0,4$). Изучено влияние типа и концентрации замещающих элементов на микроструктуру и магнитные свойства полученных ферритов.
2. На основе расчета магнитной энергии однодоменной частицы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ показана зависимость коэрцитивной силы от отношения диаметра такой частицы к ее толщине. Данная зависимость находится в согласии с результатами измерений.
3. Синтезированные образцы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ обладают более высокими значениями коэрцитивной силы в сравнении с большинством ферритов аналогичных составов, полученных другими методами. Данные различия связаны с уникальным сочетанием формы и размеров полученных частиц, обусловленным выбранными условиями синтеза.
4. По технологии низкотемпературного жидкофазного спекания получены керамические

ферриты $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с коэрцитивной силой более 420 кА/м, что значительно превышает показатели большинства известных марок гексаферрита бария.

Практическая значимость

Установлены оптимальные соотношения $\text{Fe}/\text{Ba}=9$ и $\text{Fe}/\text{Sr}=7$, позволяющие получать гексаферриты бария и стронция методом гидротермального синтеза с последующим отжигом с наименьшим количеством побочных фаз.

Порошки полученных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ характеризуются коэрцитивной силой в ≈ 450 кА/м и ≈ 470 кА/м, соответственно. Предлагается использовать изготовленные порошки для создания объемных керамических образцов методом жидкофазного спекания. Установлено оптимальное количество добавки $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ (Vi_2O_3), позволяющее спекать полученные порошки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ без существенного изменения размеров частиц при 900°C в течение 1 часа с сохранением высоких исходных значений коэрцитивной силы (> 420 кА/м). Данные результаты могут быть использованы для создания и производства постоянных ферритовых магнитов с высокой коэрцитивной силой.

Положения, выносимые на защиту

1. При гидротермальном синтезе гексагональных ферритов бария и стронция типа М наибольший выход гексаферрита достигается при соотношении в растворе-прекурсор $\text{Fe}/\text{Ba}=9$ для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Fe}/\text{Sr}=7$ для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.
2. В ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ с ростом концентрации x никеля уменьшаются коэрцитивная сила и намагниченность насыщения, что связано с вхождением никеля в позиции 12к решетки гексаферрита.
3. Увеличение соотношения диаметра к толщине частиц гексаферрита пластинчатой формы приводит к существенному снижению коэрцитивной силы.
4. В ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ с ростом концентрации x кобальта толщина пластинчатых кристаллитов гексаферрита уменьшается с 60 нм до 20 нм, что вызывает снижение коэрцитивной силы с ≈ 450 кА/м ($x=0$) до ≈ 190 кА/м ($x=0.5$).
5. В ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ с ростом концентрации x хрома коэрцитивная сила значительно снижается, вплоть до ≈ 166 кА/м ($x=0.4$), что обусловлено как изменением размеров частиц, так и вхождением хрома в решетку гексаферрита.
6. Процесс спекания полученных порошков $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ начинается при 1200°C и сопровождается значительным ростом кристаллитов. При более низких температурах исходные размеры зерен сохраняются, но спрессованные заготовки не обладают механической прочностью.

7. Добавки H_3BO_3 (B_2O_3) и $\text{V}(\text{NO}_3)_3$ (V_2O_5) способствуют увеличению плотности образцов, спекаемых при $900\text{ }^\circ\text{C}$, без интенсивного увеличения размеров кристаллитов. При этом использование оксида бора приводит к образованию побочной фазы гематита.

Достоверность результатов работы

Достоверность полученных результатов гарантируется воспроизводимостью данных экспериментов, использованием современного аналитического оборудования и стандартизированных методов анализа материалов. Обоснованность и достоверность научных результатов подтверждается рядом публикаций основных результатов в рецензируемых зарубежных научных изданиях и участием автора в международных профильных научных конференциях.

Личный вклад автора

Синтез образцов, пробоподготовка и основной объем экспериментальных данных получены лично автором или при его непосредственном участии. Проведена обработка результатов исследований и их подготовка для представления на международных конференциях. Все статьи по теме диссертационной работы были написаны автором, ряд аспектов по интерпретации экспериментальных результатов обсуждался с научным руководителем.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих международных конференциях:

- XXV Международная конференция Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах "Синтез Mn-замещенных гексаферритов бария гидротермальным методом, исследование их магнитных свойств и структурных особенностей", 1-6 июля 2024 года Москва, Российская Федерация;
- 2nd International Conference on Advanced Nanomaterials and Nanotechnology "Magnetic Properties And Structure Of Nanohexaferrites $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ And $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ Powders Synthesized By The Hydrothermal Method", 20-21 ноября 2023 г. Вена, Австрия.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science и входящих в список журналов, рекомендованных ВАК:

1. A.Y. Mironovich, V.G. Kostishin, R.I. Shakirzyanov, A.A. Mukabenov, S.A. Melnikov, A.I. Ril, **H.I. Al-Khafaji**. Effect of the Fe/Ba and Fe/Sr ratios on the phase composition, dielectric properties and magnetic characteristics of M-type hexaferrites prepared by the hydrothermal method //Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – Т. 316. – С. 123625. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123625>
2. A.Yu. Mironovich, V.G. Kostishin, **H.I. Al-Khafaji**, A.V. Timofeev, A.I. Ril, R.I. Shakirzyanov. Study of structure, cation distribution and magnetic properties of Ni substituted M-type barium hexaferrite //Materialia. – 2023. – Т. 32. – С. 101898. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2023.101898>
3. A.Yu. Mironovich, V.G. Kostishin, **H.I. Al-Khafaji**, A.V. Timofeev, A.I. Ril, R.I. Shakirzyanov, E.S. Savchenko, S.E. Yamilov. Magnetic and structural properties of Co-substituted barium hexaferrite synthesized by hydrothermal method //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – Т. 588. – С. 171469. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171469>
4. А. Ю. Миронович, В. Г. Костишин, **Х. И. Аль-Хафаджи**, Е. С. Савченко, В. А. Астахов, А. И. Риль. Исследование магнитных и структурных свойств ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$, полученных методом гидротермального синтеза //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90. – №. 9. – С. 39-47. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-9-39-47>
5. A. Yu. Mironovich, V. G. Kostishin, **H. I. Al-Khafaji**, A. V. Timofeev, E. S. Savchenko & A. I. Ril. Submicron Barium Hexaferrite Ceramics Manufactured by Low-Temperature Liquid-Phase Sintering of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Nanoparticles //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – С. 1-9. <https://doi.org/10.1134/S0036023624602630>

Структура и объем диссертации

Кандидатская диссертация изложена на 126 машинописных страницах, включает введение, пять глав, заключение и библиографию из 221 наименований; содержит 22 таблицы и 59 рисунков.

Благодарности

Автор хотел бы выразить искреннюю благодарность за возможность обучения в аспирантуре в Российской Федерации – путешествию, которое стало возможным благодаря поддержке Министерства высшего образования и научных исследований Ирака в сотрудничестве с российскими учреждениями. Эта бесценная возможность предоставила платформу для академического роста и исследований. Сердечная признательность кафедре технологии материалов электроники НИТУ МИСиС, чья исключительная академическая среда сыграла центральную роль в данной работе. Автор глубоко признателен своему научному руководителю, к.т.н. Мироновичу Андрею Юрьевичу, чья постоянная поддержка, проницательное руководство и способность вдохновлять были решающими на протяжении всего моего обучения. Его вдохновение и приверженность научной строгости побудили меня выйти за рамки собственных возможностей и открыть новые горизонты исследований. Особая благодарность профессору Владимиру Григорьевичу Костишину, чье наставничество и обширный опыт сыграли решающую роль в формировании моего исследования. Автор также признателен коллективу кафедры за сотрудничество и доброжелательную атмосферу, которые значительно обогатили мой академический опыт. Автор благодарит свою семью, особенно жену, чья непоколебимая поддержка, терпение и ободрение были краеугольным камнем моего пути, а ее вера в меня была постоянным источником мотивации. Наконец, я посвящаю эту работу душам моей матери и отца, которые ушли из жизни во время моей учебной поездки.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общие сведения о ферритах

Ферриты – это класс керамических материалов с уникальными магнитными свойствами. По существу, они являются соединением оксида железа (Fe_2O_3) с оксидами других металлов. В зависимости от типа кристаллической структуры выделяют несколько основных видов ферритов: шпинели [1], гранаты, ортоферриты, гексаферриты.

Ферриты находят применение в широком спектре отраслей и технологий, включая электронику. Они известны своей высокой магнитной проницаемостью, а значит, легко намагничиваются в присутствии внешнего магнитного поля. Ферриты также имеют низкую электропроводность [2], что делает их подходящими для применений, в которых необходимо свести к минимуму потери на вихревые токи. Такие параметры как намагниченность насыщения (M_s) и температура Кюри (T_c) обычно зависят от конкретного типа феррита и его состава. В зависимости от совокупности различных характеристик ферриты применяются в качестве материалов сердечников трансформаторов, катушек индуктивности и дросселей для предотвращения электромагнитных помех и повышения эффективности электрических компонентов, антенн и устройств СВЧ. Частицы ферритов используются как носители информации в технологиях магнитной записи [3]. Некоторые ферриты, такие как феррит стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), применяют в качестве постоянных магнитов различного назначения [4].

Магнитный минерал магнетоплюмбит был впервые описан в 1925 г. [5], а в 1938 г. была установлена его гексагональная кристаллическая структура и состав $\text{PbFe}_{7.5}\text{Mn}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ [6]. Позднее было обнаружено, что синтетической формой магнетоплюмбита является $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ (PbM), после чего было предложено синтезировать несколько изоморфных соединений, включая $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM), хотя структурное исследование этого материала не проводилось до окончания Второй мировой войны, когда лаборатория Philips начала проводить разработку ферритов под руководством Я. Сноека. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ известен под многими названиями, включая феррит бария, гексаферрит, гексаферрит бария, ферроксдюр и BaM [7]. Исследования системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ привели к созданию более сложных гексагональных соединений, в которых присутствовали как двухвалентные, так и трехвалентные формы железа (например, $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$) [8]. Другие соединения были также открыты при нагревании тройной системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MeO}$ в диапазоне температур 1200-1400 °С. Однако изоморфность BaM магнетоплюмбиту не была подтверждена до 1950-х годов [9]. Успехи в развитии направления изучения ферритов в то время отражены в книге Я. Смига и Х. Вейна «Ферриты», опубликованной в 1959 году [10]. BaM первоначально назывался Ferroxdure, чтобы отличить его от шпинельного феррита, получившего название Ferroxcube [11]. BaM и кубическая шпинель MeFe_2O_4 появляются как

конечные члены системы BaO-Fe₂O₃-MeO с нулевым содержанием Me и Ba соответственно. В то время BaM считали необычным ферритом, поскольку он не содержал кобальта и никеля, но был магнитотвердым и имел коэрцитивную силу 160-255 кА/м. Хотя он имел меньшую намагниченность насыщения, чем существующие магниты из сплавов, он был намного дешевле в производстве, имел высокое электрическое сопротивление 10⁸ Ом·см и высокую магнитную одноосную анизотропию вдоль оси *c*. Молекулярная масса BaM составляет 1112 г, а максимальная плотность – 5.295 г/см³, хотя на самом деле плотность керамического материала часто составляет всего 90% от теоретической. Расчетная твердость BaM вдоль оси *c* составляет 5.9 ГПа [12], а измеренная – 6.0 ГПа [13]. SrM, в котором барий заменен меньшим атомом стронция, имеет плотность 5.101 г/см³ и молекулярную массу 1062 г, но по большинству других физических свойств напоминает BaM. Ион Pb²⁺ по размеру находится между Ba²⁺ и Sr²⁺, но свинец является гораздо более тяжелым атомом, чем барий, поэтому PbM имеет молекулярную массу 1181 г и плотность 5.708 г/см³. Нелегированный CaM никогда не рассматривался как чистая фаза, но он был образован в стекле [14].

1.1.1 Структура и химический состав гексаферритов М-типа

Элементарная ячейка гексагональных ферритов имеет блочное строение, то есть состоит из периодически повторяющихся элементов – блоков S, R и T, кристаллическая структура которых представлена на рисунке 1. Соотношение элементов в блоках следующее: S – 2MeFe₂O₄ (Me – двухвалентный катион), R – MFe₆O₁₁ (M = Ba²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺), T – 2MFe₄O₇ [15]. Наличие различных законов чередования блоков приводят к тому, что гексагональные ферриты делятся на дополнительные классы или типы, что отличает их от шпинелей, гранатов и ортоферритов. В таблице 1 представлены структуры и состав гексаферритов различных типов. Среди всех прочих видов гексаферриты со структурой М-типа имеют наибольшую практическую значимость. Отчасти поэтому они являются объектами многих исследований, в том числе – данной работы. В связи с этим целесообразно рассмотреть их строение подробнее. В структуре М-типа железо занимает пять неэквивалентных кристаллографических позиций, представленных в таблице 2. Удобно визуализировать данные позиции в виде кислородных полиэдров (рис. 2). Блочная структура гексаферрита М-типа представлена на рисунке 3.

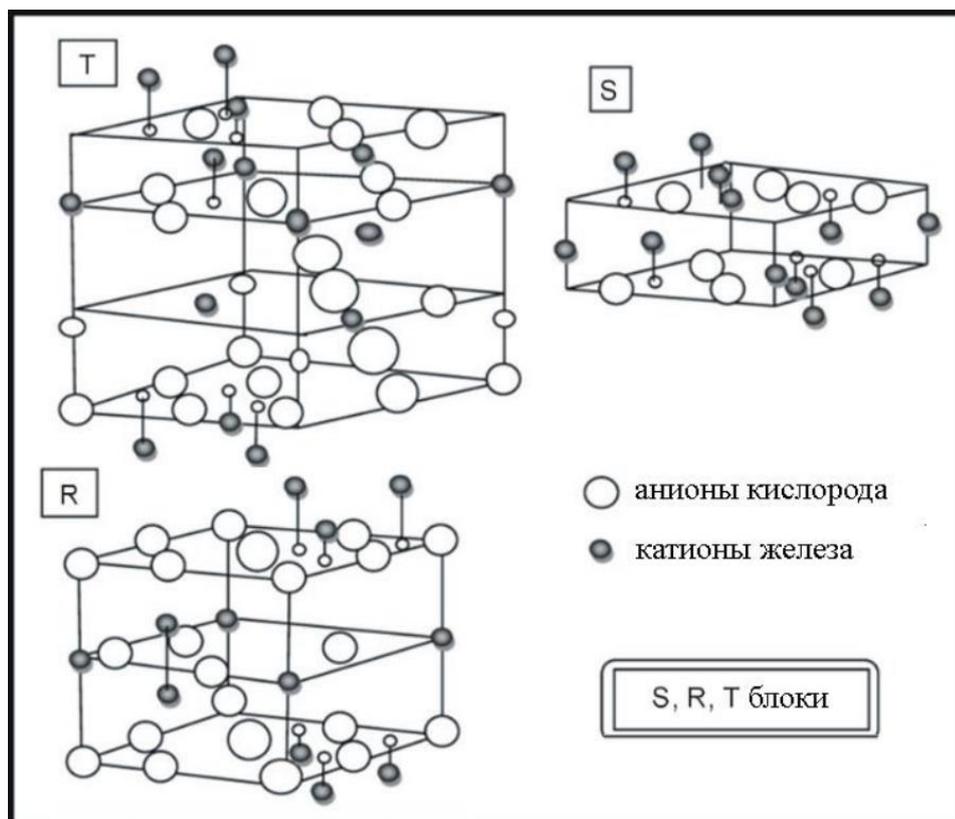


Рисунок 1 – Строение блоков S, R и T в гексаферритах [16]

Таблица 1. Структурная классификация гексаферритов

Тип	Химическая формула	Блочная структура	Молекулярная структура	Пространственная группа симметрии
M	BaFe ₁₂ O ₁₉	SRS*R*	M	P6 ₃ /mmc
W	BaMe ₂ Fe ₁₆ O ₂₇	SSRS*S*R*	M + 2S	P6 ₃ /mmc
Y	Ba ₂ Me ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	3(ST)	Y	R $\bar{3}$ m
Z	Ba ₃ Me ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	STSR*S*T*S*R*	Y + M	P6 ₃ /mmc
X	Ba ₂ Me ₂ Fe ₂₈ O ₄₆	3(SRS*S*R*)	2M + 2S	R $\bar{3}$ m
U	Ba ₄ Me ₂ Fe ₃₆ O ₆₀	SRS*R*S*T	Y + 2M	R $\bar{3}$ m

* – поворот блока на 180° вокруг оси c

Таблица 2. Кристаллографические позиции Fe³⁺ в структуре магнетоплюмбита

Позиция	Координационное число	Направление магнитного момента Fe ³⁺
12k	6 (октаэдр)	«вверх»
2a	6 (октаэдр)	«вверх»
2b	5 (бипирамида)	«вверх»
4f ₁	4 (тетраэдр)	«вниз»
4f ₂	6 (октаэдр)	«вниз»

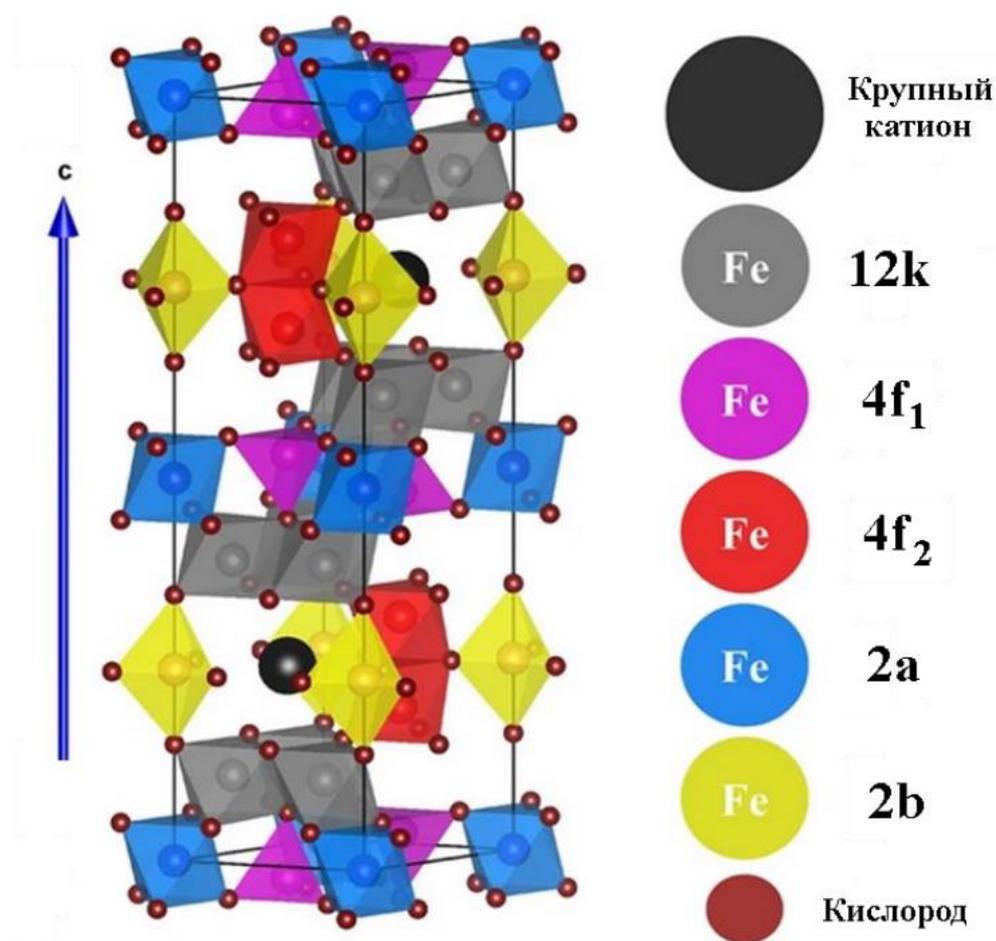


Рисунок 2 – Расположение кислородных полиэдров в кристаллической ячейке $MFe_{12}O_{19}$ [17]

Гексагональная ячейка ферритов М-типа характеризуется двумя параметрами a и c . Считается, что у гексаферритов разных типов в основном изменяется параметр c , в то время как размеры базисной плоскости постоянны [18]. Для гексаферрита бария М-типа $a=5.89 \text{ \AA}$, $c=23.17 \text{ \AA}$. Следствием такой большой разницы в размерах является сильная анизотропия свойств таких ферритов, в том числе магнитных, что проявляется в ориентации магнитных моментов ионов железа вдоль оси c . Имеет место ферримагнитное упорядочение, обусловленное косвенными обменными взаимодействиями между ионами в различных подрешетках, которое представлено на рисунке 4.

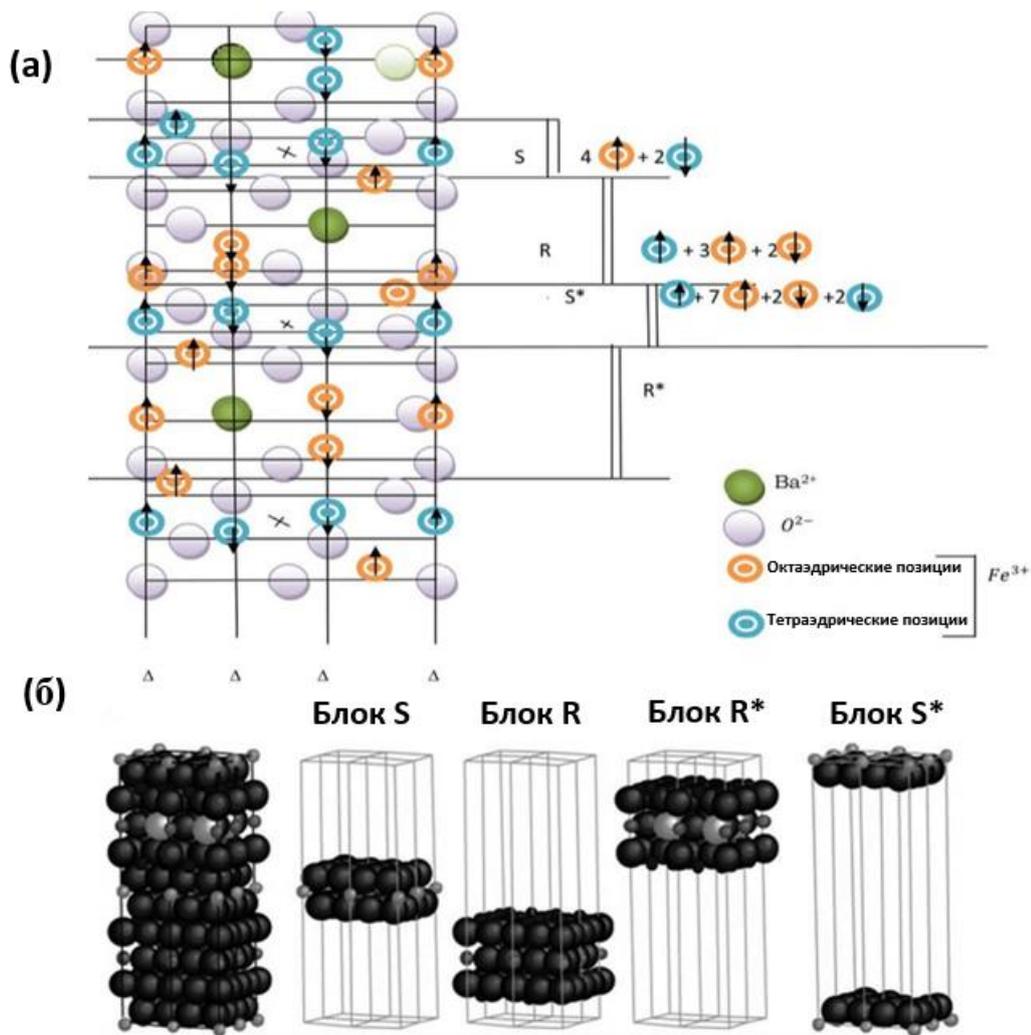


Рисунок 3 – Схематичная [19] (а) и блочная [20] (б) структуры гексагонального феррита М-типа

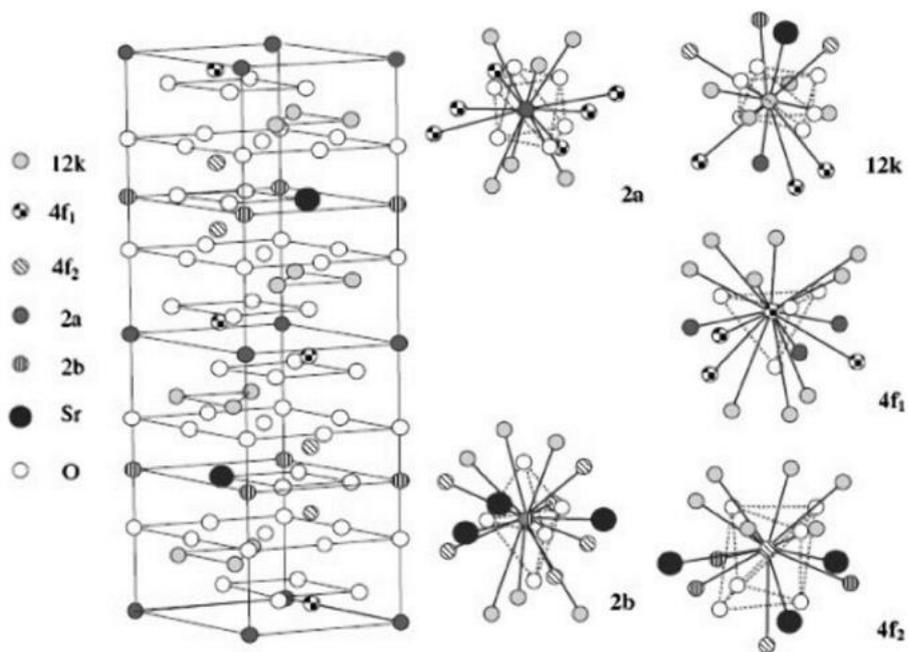


Рисунок 4 – Обменные связи между подрешетками в гексаферрите М-типа [21]

1.1.2 Свойства и применение гексаферритов М-типа

Гексаферриты М-типа обладают широким спектром уникальных свойств, которые делают их ценными материалами для различных применений. Особое внимание ферриты получили благодаря своим магнитным свойствам. Гексаферриты М-типа обладают высокой магнитной анизотропией, а это значит, что на их магнитные свойства сильно влияет кристаллографическое направление [22]. Это свойство делает их отличными кандидатами для применений, требующих стабильного магнитного поведения. Они также обладают высокой термической стабильностью, что позволяет им сохранять магнитные свойства при повышенных температурах. Кроме того, гексаферриты имеют низкую электропроводность. Это свойство является преимуществом в приложениях, где потери на вихревые токи необходимо свести к минимуму. Некоторые гексаферриты М-типа, особенно легированные редкоземельными элементами, могут использоваться в качестве постоянных магнитов, которые находят применение в двигателях и громкоговорителях [23]. Частицы гексаферрита, благодаря их высокой магнитной анизотропии и термической стабильности, используются в технологии магнитной записи при производстве магнитных лент и жестких дисков [3]. Кроме того, благодаря своим магнитным и электрическим свойствам они использовались в различных датчиках, включая датчики магнитного поля и газовые датчики [24]. Некоторые физические параметры гексаферритов представлены в табл. 3 [25]. Кроме того, для гексаферритов характерны химическая стабильность, механическая прочность, стойкость к коррозии и высокое удельное сопротивление (около 10^8 Ом·см) [26].

Таблица 3. Физические параметры различных гексаферритов типа М

Феррит	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К	ТКЛР по оси а, 10^{-6} K^{-1}	ТКЛР по оси с, 10^{-6} K^{-1}
SrM	5.101	1692	8.62	16.08
BaM	5.295	1611	10.74	16.29
PbM	5.707	1538	10.80	18.34
	Объемный ТКЛР, 10^{-6} K^{-1}	Параметр решетки а, Å	Параметр решетки с, Å	Температура Кюри, К
SrM	33.50	5.8844	23.0632	732
BaM	38.16	5.8876	23.1885	725
PbM	40.46	5.8841	23.0984	718

Таблица 4. Магнитные характеристики различных гексаферритов типа М

Феррит	Намагниченность насыщения, А·м ² /кг	Поле анизотропии, кА/м	Константа анизотропии, 10^5 Дж/м ³	Расчетная коэрцитивная сила, кА/м	Температура Кюри, °С
BaM	72	1353	3.3	594	450
SrM	74÷92	1592	3.5	528 [28]	460

Значения магнитных характеристик гексагональных ферритов показаны в табл. 4 [27]. Зачастую измеренные параметры образцов заметно ниже, чем представленные в таблице. Эти различия обусловлены условиями синтеза, влияющими на микроструктуру и чистоту ферритов.

Как и другие классы ферритов, гексагональные ферриты используются в СВЧ-технике. В этом контексте важны такие параметры как частота и ширина линии ферромагнитного резонанса. Для ВаМ значение частота естественного ферромагнитного резонанса находится в пределах от 36 ГГц [29] до 43.5 ГГц [30], а для SrM – от 48 ГГц [31] до 50 ГГц [30]. Ширина линии ферромагнитного резонанса крайне чувствительна как к химическому составу, так и к микроструктуре образцов, поэтому выделять какую-то конкретную величину для ВаМ и SrM бессмысленно. Для идеальных сфер она может принимать значения от 1.2 кА/м, а для керамических образцов быть в десятки раз больше.

Как правило, практически всеми характеристиками ферритов можно управлять путем изменения химического состава посредством изоморфных замещений [32]. Это позволяет адаптировать свойства ферритов для конкретных применений, таких как материалы микроволновых устройств, носители информации магнитной памяти, биомедицинские приложения. Важно отметить, что конкретные свойства и поведение гексаферритов М-типа зависят не только от типа и концентрации легирующей примеси, но и от процесса синтеза.

1.1.3 Методы синтеза гексаферритов

Существует несколько методов синтеза ферритов М-типа. Выбор метода синтеза зависит от конкретных требований применения и желаемых свойств ферритового материала, таких как размеры частиц и чистота. Некоторые распространенные методы синтеза описаны ниже.

1.1.3.1 Керамическая технология

Керамическая технология – известный метод изготовления ферритов, пригодный для крупнотоннажного производства и широко применяемый в промышленности. Его используют для синтеза ферритов любого класса, в том числе гексагональных [25]. Керамический метод включает в себя следующие основные этапы:

а) приготовление гомогенной смеси исходных материалов в подходящей форме, включающей оксиды металлов, карбонаты металлов или нитраты металлов составляющих элементов (например, Ва, Fe, Me), где «Me» – легирующая добавку или замещающий элемент. Это сырье должно иметь высокую чистоту, чтобы обеспечить воспроизводимость и качество конечного продукта.

б) придание смеси желаемой формы (например, таблеток, дисков, стержней) и ферритизация формованного материала при высоких температурах с образованием конечного ферритового соединения, например $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

в) полученные ферритовые заготовки измельчаются в порошок. Для достижения однородной и хорошо дисперсной порошковой смеси осуществляют грубое и тонкое измельчение в водной среде. Оптимальным считается помол, после которого средний размер частиц порошка составляет около 0.5 мкм.

г) прессование и формование изделий из приготовленного порошка в желаемую форму (таблетки или диски). Для анизотропных образцов проводят прессование водной суспензии порошка в магнитном поле от 400 до 800 кА/м.

д) ферритовые изделия спекаются при высоких температурах в контролируемой атмосфере (около 1150-1250 °С). Температура и время спекания являются критическими параметрами, влияющими на микроструктуру и магнитные свойства конечного продукта. После спекания ферритовые тела медленно охлаждают до комнатной температуры, чтобы избежать термического удара и растрескивания.

е) после охлаждения ферритовые материалы могут проходить через дополнительные этапы обработки, такие как шлифовка и полировка, для достижения желаемых окончательных размеров и свойств поверхности.

Керамическая технология хорошо отработана, экономически эффективна и позволяет стабильно производить ферриты высокой чистоты и качества. В настоящее время по этому методу в ряде стран в промышленных масштабах производятся магниты из феррита бария.

1.1.3.2 Золь-гель метод

Золь-гель метод является универсальным и широко используемым методом синтеза ферритов, в том числе гексагональных. Он обеспечивает точный контроль над составом, размером и морфологией ферритовых наночастиц. При золь-гель синтезе раствор солей металлов соосаждается основанием с образованием коллоидного золя, который затем концентрируется до геля и обжигается для получения феррита [33]. В случае гексаферрита бария золь должен быть очень основным, поскольку необходимое для реакции соединение $\text{Ba}(\text{OH})_2$ стабильно только при высоком pH. Для получения золя к раствору гидроксида добавляют органический агент, который образует гелевую структуру при испарении воды, например этиленгликоль.

Р. Пуллар и др. разработали новый водный золь-гель способ получения ряда гексагональных ферритов путем добавления солей бария, стронция и кобальта к кислому пептизированному золю гидроксида железа (III). Это было использовано для приготовления ферритов BaM [34], SrM [31], Co₂Y [35], Co₂W [36], Co₂Z [37], Co₂X [38], и Co₂U [38]. Стабильность золя и то, насколько концентрированным его можно получить – важные факторы для последующей обработки, такой как центрифугирование, создание толстых пленок и производство волокон. Как галогенид-, так и нитрат-стабилизированные нелегированные золи железа (III) были очень стабильными, с размерами частиц 4.7 и 6.8 нм, соответственно, но золь, стабилизированный галогенидами, был более стабильным, и его можно было концентрировать до 35.5 % Fe³⁺ с водой в качестве растворителя, в то время как золь на основе нитрата имел максимальную концентрацию 23.5% Fe³⁺ [39]. Это было объяснено тем фактом, что NO₃⁻ как известно, удлиняют частицы α-Fe₂O₃ до иголок >100 нм. Было обнаружено, что золи были также более стабильными при добавлении солей галогенидов бария, в отличие от нитрата бария, из-за относительно низкой растворимости в воде Ba(NO₃)₂, и даже если соли галогенидов бария добавлялись к NO₃⁻ стабилизированному золю, он становился нестабильным из-за образования Ba(NO₃)₂. Эта проблема не наблюдалась при использовании Sr(NO₃)₂ или при добавлении солей галогенидов стронция, поскольку соли стронция гораздо лучше растворимы в воде. Было также обнаружено, что добавление к золю хелатного лиганда краун-эфира значительно увеличивает стабильность всех зольей, содержащих барий. С использованием безнитратной золь-гель системы с добавлением галогенидной соли кобальта были получены очень стабильные прекурсоры зольей для всех названных выше гексагональных ферритов со средним размером частиц золя во всех случаях менее 10 нм. Все из них превращаются в однофазные гексаферриты при нагревании до температуры от 700 °C (SrM) до 1200 °C (Co₂W и Co₂Z) [34-38].

1.1.3.3 Химическое соосаждение

Химическое соосаждение солей основанием, в результате которого образуется осадок, содержащий все компоненты, смешанные на ионном уровне, применяется для получения ферритов с начала 1960 годов [40]. Часто обнаруживалось, что необходимо использовать нестехиометрическую смесь с дефицитом железа, например, с соотношением Fe:Ba = 10-11 для BaM вместо стехиометрического соотношения 12 [41]. Чтобы получить чистый гексаферрит SrM требуется еще более низкое соотношение Fe:Sr (менее 9) [42]. С помощью этого процесса BaM может быть получен при температуре от 750 до 900 °C с субмикронным размером зерна, а плотность продукта может быть увеличена, если его промывать центрифугой, а не декантацией [43]. Для улучшения гомогенности был разработан процесс, при котором водный раствор солей

металлов осаждали сильным основанием, а полученный гидроксид окисляли барботированием воздуха через суспензию с получением мелкозернистого ферритового продукта [44].

1.1.3.4 Гидротермальный синтез

Гидротермальный синтез включает растворение солей металлов (например, нитратов, хлоридов) в воде или другом подходящем растворителе. Соли металлов должны соответствовать составным элементам желаемого феррита, таким как Ва, Fe и Me для ВаМ (Me – легирующая добавка или замещающий элемент). Чаще всего используются нестехиометрические растворы-прекурсоры, богатые барием. Раствор солей металлов подвергают гидротермальной обработке в специальном реакторе – автоклаве. Автоклав с реакционной смесью нагревается до температуры, необходимой для синтеза желаемого материала, и выдерживается в этих условиях от нескольких часов до нескольких дней. Затем раствор с синтезированными частицами феррита извлекается из автоклава, твердый осадок отделяется фильтрованием или центрифугированием и промывается сначала деионизированной водой для удаления остатков раствора, а затем, при необходимости, раствором кислоты для удаления примесных фаз. Промытые частицы сушат при относительно низкой температуре для удаления лишней воды и получения сухого порошка. Часто к раствору солей добавляют особое вещество-минерализатор, способствующее образованию требуемых оксидов. В технологии гидротермального синтеза ферритов минерализатором чаще всего является растворимое основание. Было обнаружено, что использование NaOH и KOH позволяет получать пластинки ВаМ микронного размера при 220 °С за 5 часов [45]. Для получения однофазного ВаМ необходимо соотношение Fe:Ва = 10-12 и соотношение щелочей OH^- : NO_3^- = 2.5-4 [46].

Метод гидротермального синтеза обеспечивает точный контроль размера и морфологии наночастиц феррита М-типа и позволяет вводить легирующие примеси. Кроме того, гидротермальный метод позволяет синтезировать высококачественные наночастицы с превосходной однородностью и кристалличностью.

1.1.4 Перспективные направления применения наночастиц гексаферритов

Гексаферриты являются предметом постоянных исследований, как с фундаментальной, так и с экспериментальной точки зрения. Однако в последние десятилетия исследования ферритов были в основном сосредоточены на ферритовых наноматериалах. Систематические исследования, посвященные ферритовым наночастицам, позволяют находить им новые применения, начиная от техники (магнитные носители записи, магнитные уплотнения, феррожидкости, магнитная сепарация и т. д.) до медицины (магнитная гипертермия, магнитно-резонансная томография, доставка лекарств и т. д.) [47]. На основе наночастиц феррита были

разработаны новые привлекательные с точки зрения практического применения материалы, в том числе ферромагнитные жидкости [48], магнитооптические суспензии и твердые композиты [49], мягкие магнитоэлектрики [50] и др. Наночастицы также могут иметь решающее значение для большинства традиционных применений ферритов, то есть для постоянных магнитов. Уменьшение размера зерна до наномасштаба обычно считается способом улучшения коэрцитивной силы магнитного материала, которая является одним из важнейших параметров постоянных магнитов. Однако, при существенном уменьшении размера наночастицы становятся неустойчивыми к термическому размагничиванию и проявляют суперпарамагнитные свойства. Пороговый размер, ниже которого можно наблюдать суперпарамагнетизм в течение заданного времени измерения, зависит от формы и кристалличности зерен. Считается, что для феррита Ba и феррита Sr суперпарамагнетизм проявляется при размерах менее 40-60 нм [51].

Уже более полувека гексаферриты используются в качестве носителей информации в технологии магнитной записи [52]. Несмотря на появление новых видов устройств хранения данных, таких как твердотельные накопители, магнитная память до сих пор остается привлекательной технологией благодаря ряду преимуществ, в частности возможности реализации высокой плотности записи. Реализовать это преимущество позволяют новые материалы – тонкие анизотропные пленки гексагональных ферритов [53]. В 2020 году был создан прототип носителя информации на гексаферрите стронция с рекордной плотностью записи [54]. Основным компонентом этого устройства – ферритовая пленка (рис. 5), полученная посредством осаждения суспензии наночастиц гексаферрита в магнитном поле.

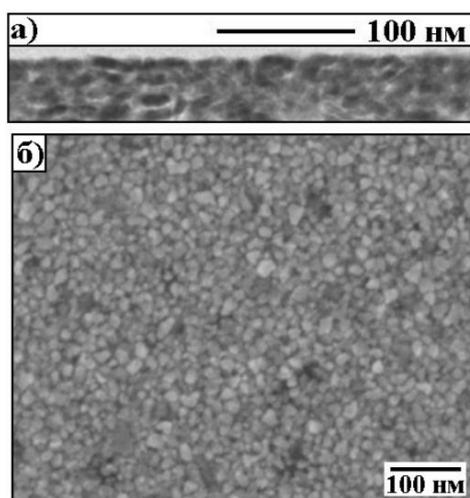


Рисунок 5 – Микрофотографии сечения (а) и поверхности (б) пленки $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ для магнитной записи высокой плотности [54]

Как видно из предыдущего примера, наночастицы гексаферритов могут быть использованы для получения тонких анизотропных пленок. Для этого используется нанопорошок гексаферрита, полученный посредством гидротермального синтеза. Такой подход позволяет синтезировать частицы пластинчатой формы, что облегчает их ориентацию в магнитном поле во время осаждения на подложку, что необходимо для создания анизотропных пленок. Эти пленки могут найти применение в качестве активных сред планарных СВЧ-приборов. Схема синтеза пленок представлена на рисунке 6. Сначала необходимо диспергировать частицы в жидкости, поскольку присутствие агломератов приводит к нарушению текстуры пленок и ухудшению их магнитных характеристик. Для улучшения диспергируемости частиц в процессе их синтеза гидротермальным методом можно добавлять различные органические модификаторы [55]. Далее частицы можно смешать с подкисленной (рН 5-6) смесью воды и модификатора вязкости, например, трет-бутанола [56]. Полученную стабильную суспензию наносят по каплям на подложку и оставляют сушиться при комнатной температуре между двумя электромагнитами в магнитном поле 0.05-0.2 Тл.

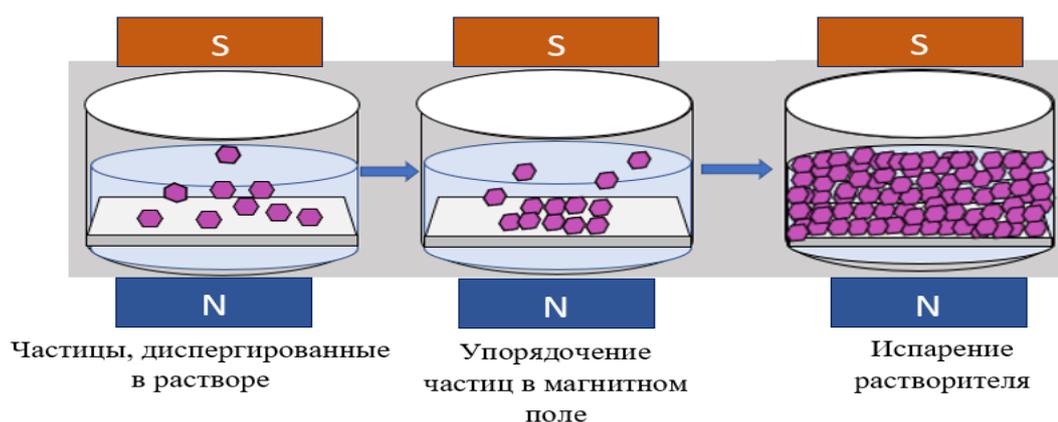


Рисунок 6 – Осаждение наночастиц SrFe₁₂O₁₉ в магнитном поле

Как следует из вышеизложенного, наночастицы гексаферритов являются интересным объектом исследования, а разработка и модификация технологии синтеза материалов на их основе – актуальной задачей. В данной диссертации синтез и исследование наночастиц гексаферритов рассматривались в контексте их применения для создания постоянных магнитов. Для этого была отработана технология синтеза наночастиц, рассматривались возможности улучшения их свойств и дальнейшей трансформации нанопорошка в наноструктурированную керамику.

1.2 Особенности гидротермального синтеза гексаферритов

В последнее время возрос интерес к гидротермальному синтезу гексаферритов, поскольку это относительно экономичный и простой способ получения ферритовых наночастиц (НЧ). Кроме того, синтезированные данным методом НЧ зачастую имеют пластинчатую форму и представляют из себя дискретные кристаллиты гексаферрита, что облегчает дальнейшие процессы получения объемных наноструктурированных материалов (керамики и пленок). В связи с этим для синтеза НЧ гексаферритов в данной работе был выбран именно этот метод. Ниже представлены особенности синтеза гексаферритов гидротермальным методом, выявленные в ходе анализа соответствующей литературы.

Х. Лю и др. сообщили, что соотношение Fe:Ba в исходном растворе, равное 8, соотношение $\text{OH}^-:\text{NO}_3^-$ равное 2, температура 230 °С и время 48 часов необходимы для получения однофазного BaM наилучшего качества [57]. В этой работе они также исследовали изменение соотношения $\text{OH}^-:\text{NO}_3^-$ (1-5), соотношения Fe:Ba (8-12) и температуры (200-240 °С) при гидротермальном синтезе BaM из нитратов железа и бария с NaOH в качестве минерализатора. Однофазный BaM был изготовлен с соотношением $\text{OH}^-:\text{NO}_3^-$ 2-5 при 230 °С, и по мере увеличения этого соотношения размер частиц BaM уменьшался с 1.8 до 1.2 мкм. Более мелкие частицы при соотношении 5 имели менее правильную форму и образовывали агломераты размером 5-10 мкм, тогда как при соотношении 2 получались хорошо диспергированные гексагональные пластинки. При соотношении Fe:Ba 8 (230 °С/48 ч) образовывался чистый BaM, при 10 присутствовало некоторое количество $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при 12 эта примесь становилась основной фазой. Размер частиц увеличивался с 1 до 2 мкм по мере увеличения температуры реакции с 200 до 240 °С (при постоянном времени 48 часов) или увеличения времени реакции (при постоянной температуре 230 °С). BaM стал преобладающим продуктом через 15 часов, а затем единственным продуктом через 25 часов. При более высоких температурах для достижения этой цели потребовалось меньше времени. При последующем обжиге до 1000 °С зерна вырастали в правильные шестиугольные пластинки размером 1.5 мкм × 150 нм, но оставались дискретными, хотя выше этой температуры они начинали плавиться и спекаться.

В работе [45] изучили влияние использования NaOH, KOH, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ и NH_4OH в качестве оснований на синтез BaM. Однофазные образцы BaM с частицами микронного размера были получены при использовании NaOH или KOH при 220 °С/5 часов. При использовании в качестве оснований NH_4OH или $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ образовывались частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 10-20 нм со следами BaM и BaFe_2O_4 .

Лю и др. написали очень подробную статью о гидротермальном синтезе BaM и Al-замещенного BaM из смеси хлоридных и нитратных солей с раствором NaOH [58].

Особенностью их процесса является использование предположения, что шпинели Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ превратятся в ВаМ легче, чем $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поскольку они имеют более схожую структуру с гексаферритом. Образование шпинели стимулировали использованием смеси FeCl_2 и FeCl_3 . Было установлено, что оптимальное соотношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ составляет 2:8, что приводит к образованию преимущественно ВаМ с небольшим количеством $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при $250\text{ }^\circ\text{C}/25\text{ ч}$. Было заявлено, что соотношение $\text{Fe}:\text{Ba}=10.5$ было идеальным для образования чистого ВаМ после $250\text{ }^\circ\text{C}/25\text{ часов}$, и что при соотношении 8 или меньше параллельно образуется BaFe_2O_4 . Затем было изучено влияние изменения температуры и времени синтеза. Оказалось, что однофазный ВаМ может образовываться при $250\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ часа}$ или $200\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ часа}$ при использовании соотношения $\text{Fe}:\text{Ba}=10.5$ и соотношения $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=2:8$. По мере увеличения температуры или времени реакции происходил рост и улучшение кристалличности частиц (рис. 7). Авторы пришли к выводу, что увеличение температуры или времени реакции позволяет использовать более высокое соотношение $\text{Fe}:\text{Ba}$ или более низкое соотношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ для получения чистого ВаМ.

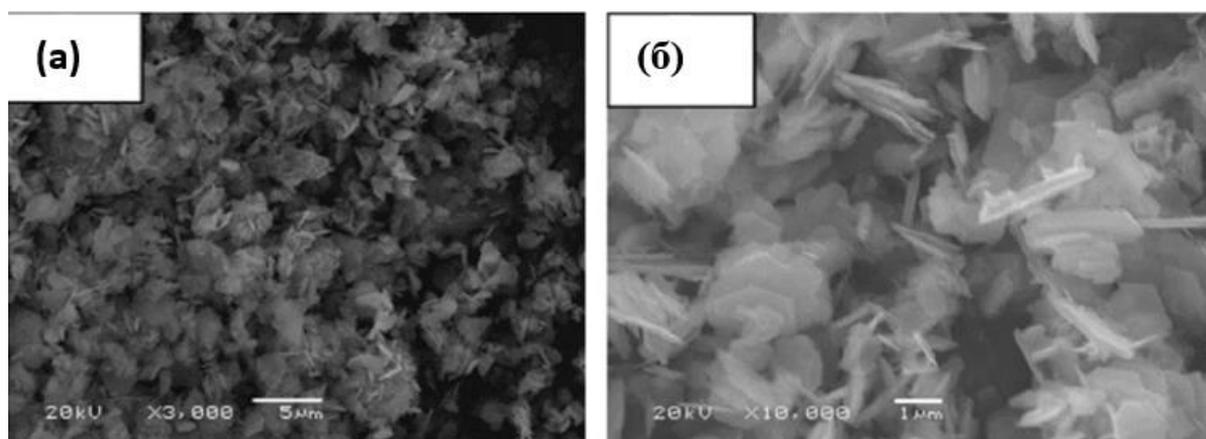


Рисунок 7 – СЭМ-изображения М-ферритов, полученных гидротермальным способом с соотношением $\text{Fe}:\text{Ba}$ 10.5 и соотношением $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 2:8 при (а) $200\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ ч}$ и (б) $250\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ ч}$ [58]

Дрофеник и др. исследовали синтез ВаМ посредством гидротермального синтеза из прекурсора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ba}(\text{OH})_2$ низкой концентрации ($<1\text{ масс.}\%$) с повышенным содержанием Ва ($\text{Fe}:\text{Ba} = 4$) и избытком гидроксид-ионов ($\text{OH}^-:\text{NO}_3^- \leq 30$) [59]. Процесс проводился при $280\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ ч}$ с образованием смеси ВаМ и BaCO_3 . Удаление BaCO_3 осуществлялось промывкой кислотой, так что ожидалось получить только чистые НЧ ВаМ. Однако при $\text{Fe}:\text{Ba} < 4$ дополнительно образовывался BaFe_4O_7 , а при $\text{Fe}:\text{Ba} > 4$ – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Также обнаружилось, что после разбавления раствора до менее чем 1/4 исходной концентрации также образовывался BaFe_4O_7 . Реакция была основана на том, что $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является амфотерным и реагирует в сильнощелочной среде с образованием тетрагидроксоферрат-иона $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (вместо FeOOH , который чаще встречается

при синтезе на основе гидроксида). При этом наблюдается тенденция к образованию богатых железом агрегатов $\{\text{Fe}(\text{OH})_4\}_x^{x-}$, причем x (размер агрегатов) зависит от концентрации OH^- . Он может реагировать с Ba^{2+} с образованием либо BaM , либо BaFe_4O_7 . Причина, по которой разбавление приводит к получению BaFe_4O_7 заключается в том, что крупные комплексные ионы $\{\text{Fe}(\text{OH})_4\}_x^{x-}$ будут иметь гораздо меньшую скорость диффузии из-за закона Грэма, так что для обеспечения достаточного числа столкновений для реакции образования BaM в разбавленном растворе их относительную концентрацию необходимо увеличить [59]. Часть непрореагировавшего Ba^{2+} всегда в процессе синтеза реагировала с воздухом с образованием BaCO_3 . Сообщалось также, что $\text{Ba}_5\text{Fe}_8\text{O}_{17}$ является продуктом гидротермальной реакции $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в щелочном растворе с образованием BaM в определенных мольных соотношениях [60].

Мессбауэровская спектроскопия может быть отличным инструментом для обнаружения слабомагнитных фаз, таких как $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, BaFe_2O_4 , а также структурно близких фаз, таких как Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Этот метод был применен для изучения продуктов гидротермального синтеза BaM из $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в соотношении $\text{Fe}:\text{Ba} = 2.4$ [61]. После $260^\circ\text{C}/24$ ч присутствовал только $\alpha\text{-FeOOH}$, но при 280°C он начал превращаться в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при $280^\circ\text{C}/20$ ч или $300^\circ\text{C}/10$ ч представлял собой смесь $\alpha\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и BaM . Было обнаружено, что оптимальные условия для синтеза BaM это $315^\circ\text{C}/20$ ч.

Эйкеланд и др. синтезировали $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ методом гидротермального синтеза, при котором варьировали соотношение $\text{Fe}:\text{Sr}$ [62]. При использовании в качестве основания NaOH полученные образцы состоят преимущественно (>95 масс.%) из $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ для одного и того же мольного соотношения $\text{Fe}:\text{Sr} = 8$ независимо от концентрации основания. Напротив, при использовании KOH фазовый состав зависит как от мольного соотношения Fe/Sr , так и от концентрации KOH . При использовании NaOH концентрация основания не влияет на критическое соотношение $\text{Fe}:\text{Sr}$ для получения $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, т.е. соотношение $\text{Fe}:\text{Sr}$, выше которого количество $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ уменьшается, остается на уровне 8. В случае KOH критическое соотношение $\text{Fe}:\text{Sr}$ уменьшается с уменьшением концентрации основания. Расширение элементарной ячейки и одновременное увеличение микродеформации с увеличением концентрации K^+ , присутствующего в процессе синтеза, указывает на то, что K^+ может замещать Sr^{2+} в структуре феррита.

В [63] однофазный $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ получен осторожным изменением мольного соотношения $\text{Fe}:\text{Ba}$ (N). Охарактеризованы морфология и размеры частиц синтезированного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($N = 8$). Толщина пластинок составляет около 30-50 нм, а длина грани – от 800 до 1000 нм. При $N = 11$ наблюдаются частицы в форме неправильных октаэдров, что указывает на то, что основным компонентом является феррит BaFe_2O_4 . Типичную гексагональную форму частиц можно

наблюдать при $N \leq 8$. Как по размерам, так и по морфологии, частицы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с $N = 8$ наиболее однородны (рис. 8). При $N = 5$ большая часть продукта имеет дискообразную форму с диаметром около 200-500 нм и толщиной около 20-100 нм.

Из результатов описанных исследований можно заключить, что гидротермальный синтез гексаферритов процесс крайне чувствительный к большому числу параметров – температуре, времени, концентрации исходных солей и оснований, соотношению различных ионов. Данные факторы влияют не только на фазовый состав получаемых порошков, но и на морфологию частиц, от которой, в свою очередь, зависят магнитные свойства и потенциальные возможности практического применения. При этом рассматривать влияние отдельного фактора в некотором, общем смысле нецелесообразно. Так, например, выбранная в качестве оптимальной температура, вероятно, перестанет быть оптимальной при уменьшении времени. Таким образом при проведении синтеза гидротермальным методом разумно предварительно провести ряд собственных исследований о влиянии различных параметров на ход и результат процесса.

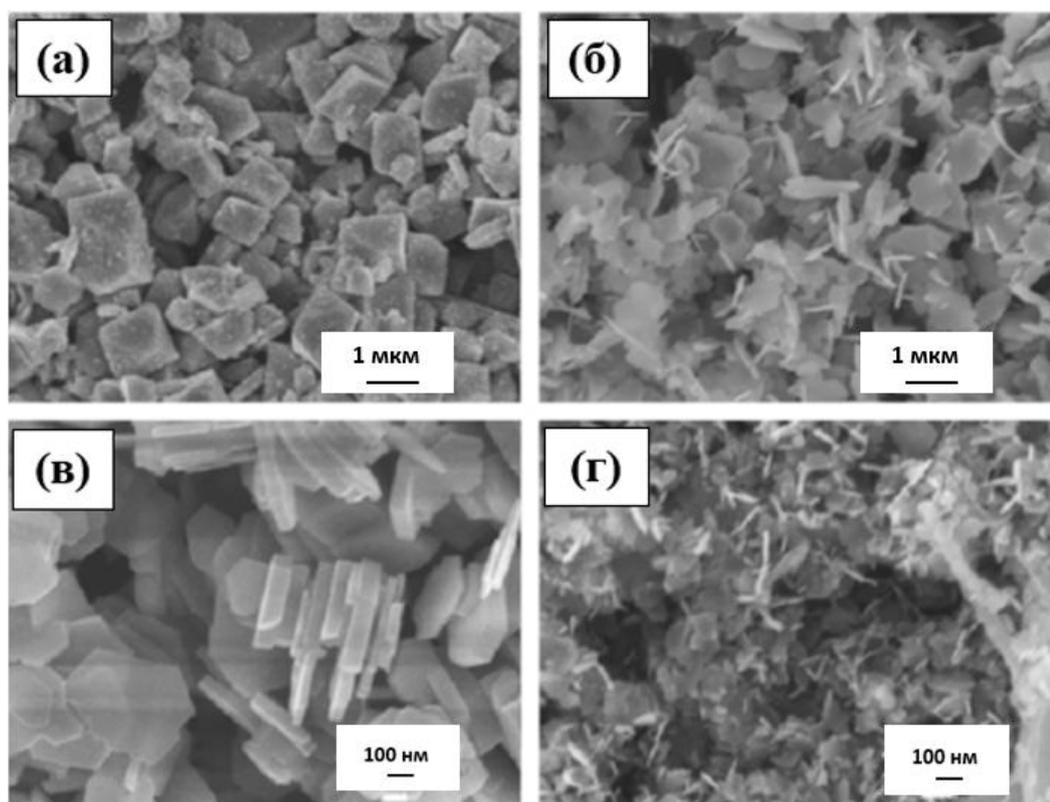


Рисунок 8 – СЭМ-изображения $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с $N =$ (а) 11, (б) 8, (в) 5 и (г) 1 [63]

1.3 Влияние замещений на магнитные свойства гексаферритов

Постоянные магниты изготавливаются из материалов, обеспечивающих сильное магнитное поле и предотвращающих эффекты размагничивания. Остаточная намагниченность и коэрцитивная сила часто используются для описания этих свойств [64]. Как упоминалось ранее, ферриты бария и стронция характеризуются необходимыми значениями данных

параметров, однако материаловеды не оставляют попыток повысить эти характеристики. Одной из главных стратегий по модификации магнитных свойств ферритов является их легирование ионами различных металлов (Al, Ga, Sc, La, Co, Ni, Ti, Sn и др.). Как правило, в таких исследованиях проводится синтез и изучение твердых растворов замещения на основе решетки магнетоплюмбита, в которой ионы добавки занимают структурные позиции железа или, реже, бария/стронция. Наличие инородных ионов приводит к изменению параметров решетки и, соответственно, расстояний между атомами, что влияет на характеристики обменного взаимодействия. Кроме того, при замещении железа, часть атомов выбывает из обменных взаимодействий, что меняет конфигурацию магнитного порядка. Все это влияет на магнитные свойства материала, причем в некоторых случаях – позитивно.

Бехера и др. проанализировали влияние легирования Ni на различные характеристики поликристаллического гексаферрита М-типа [65]. Были исследованы диэлектрические и магнитные свойства золь-гель синтезированных порошков $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ (где $x = 0-0.5$, с шагом 0.1). Было обнаружено, что диэлектрическая проницаемость увеличивается с увеличением содержания Ni, а тангенс угла потерь, напротив, уменьшается. Анализ магнитных характеристик при различных температурах показал, что T_c увеличилась от 720 до 759 К для образцов с максимальным количеством легирования. Также было отмечено, что намагниченность насыщения M_s (при комнатной температуре) значительно снизилась с 68.16 до 58.99 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ для образца с максимальным x (0.5). Огромное снижение коэрцитивной силы было получено с увеличением легирования Ni: для нелегированного H_c составляла 376.48 кА/м, тогда как для образца с $x = 0.5$ – всего лишь 54.35 кА/м.

Манглам и др. проанализировали магнитные и магнитокалорические характеристики $\text{BaFe}_{12-x}\text{Gd}_x\text{O}_{19}$ ($0 < x < 0.7$), синтезированных золь-гель методом [66]. Структурный анализ показал, что фаза магнетоплюмбита была получена во всех составах, а увеличение содержания Gd привело к уменьшению среднего размера частиц. Кроме того, возрастающее замещение вызывало увеличение H_c с 254.6 до 381.97 кА/м, но M_s демонстрировала тенденцию к снижению от 68.21 до 54.23 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$.

Бхандари и др. проанализировали влияние совместного легирования Ca-Sc на ферриты $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-2$), изготовленные методом автогорения геля [67]. Структурный анализ показал образование чистой фазы гексаферрита. Также было обнаружено, что параметры решетки имеют тенденцию к увеличению с увеличением легирования. С увеличением концентрации Ca-Sc наблюдалось быстрое снижение коэрцитивной силы от 434.3 до 29.68 кА/м, аналогичным образом остаточная намагниченность уменьшалась от 37 до 13 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. В то же время M_s показала умеренное снижение от 76.9 до 57 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. Кроме того, температура Кюри снизилась от 769 до 568 К.

Газаил и др. исследовали замещение трехвалентными немагнитными ионами (Al^{3+} , Bi^{3+}) и магнитными ионами (Cr^{3+} , Mn^{3+}) в $\text{BaFe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ ($x = 1$), синтезированных динамическим гидротермальным методом [68]. Структурный анализ подтвердил образование гексаферрита для всех образцов. При исследовании морфологии частиц выяснилось, что замещения Bi приводят к образованию мелких частиц сферической формы (400 ± 50 нм), в то время как в остальных случаях (замещения Al, Cr и Mn) частицы имели гексагональную форму (1-2 мкм). Элементный анализ показал однородное распределение составляющих элементов для всех образцов. Магнитные исследования показали, что магнитные параметры существенно зависят от природы, концентрации и распределения легирующих ионов в пяти узлах кристаллической решетки. Намагниченность насыщения уменьшалась, а коэрцитивное поле увеличивалось при немагнитном замещении Fe на Al, поскольку он предпочитал занимать позиции 12k. Ионы висмута замещали ионы железа в октаэдрических позициях, что приводило к изменению валентности катионов Bi^{3+} на Bi^{5+} и Fe^{3+} на Fe^{2+} , что способствовало модификации магнитокристаллической анизотропии. Ионы марганца замещали ионы Fe^{3+} во всех пяти позициях, способствуя достижению максимальных значений намагниченности ($M_s = 61.10 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$), остаточной намагниченности ($M_r = 33.16 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) и коэрцитивной силы ($H_c = 0.43 \text{ Тл}$), что приводило к большому значению максимального энергетического произведения ($(\text{BH})_{\text{max}} = 7.47 \text{ кДж/м}^3$). В общем, магнитные свойства (M_s , M_r и H_c и $(\text{BH})_{\text{max}}$) гексаферритов уменьшались при замещении немагнитными трехвалентными ионами Al^{3+} и Bi^{3+} и увеличивались при замещении магнитными ионами Cr^{3+} и Mn^{3+} по сравнению с чистым $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Ашик и др. исследовали влияние Er-Ni замещений на гексаферрит стронция, синтезированный методом золь-гель [69]. Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы являются однофазными гексаферритами. Намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила увеличиваются с увеличением концентрации Er-Ni. При этом наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, что позволяет предположить возможность использования данных материалов в СВЧ-устройствах.

Чжан и др. исследовали эффект Co-Ti замещений в гексаферритах $\text{Ba}(\text{CoTi})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ ($x = 0.9-1.4$), синтезированных методом твердофазных реакций [70]. Отличные магнитные свойства получены у образца с $x = 1.2$, спеченного при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, который имел высокую проницаемость (μ), равную 40. Он имеет более высокую проницаемость на очень высоких частотах (ОВЧ) и лучшие характеристики при спекании, чем гексагональный феррит Co_2Z , поэтому является кандидатом для использования в различных индуктивных компонентах в приложениях ОВЧ.

Чжоу и др. исследовали влияние замещения ионов Co^{2+} и Nd^{3+} на структуру, морфологию и магнитные свойства ферритов стронция [71]. Повышение температуры прокаливания снижает намагниченность насыщения (M_s) и остаточную намагниченность (M_r) Co-замещенного феррита стронция. Для Co-замещенных стронциевых ферритов получена максимальная коэрцитивная сила 531.8 кА/м. Для Nd-Co-созамещенных ферритов стронция чрезмерное замещение ухудшает M_s и M_r . Замена Sr^{2+} на Nd^{3+} способствует увеличению магнитокристаллической анизотропии, способствуя увеличению коэрцитивной силы. Оптимальные магнитные свойства ($M_s = 48.1 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ и $H_c = 503.39 \text{ кА/м}$) получены для образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$, прокаленных при 950°C в течение 90 мин при $x = y = 0.025$.

Чжун и др. исследовали влияние замещения Ca на свойства Sr-гексаферрита [72]. Исследование показало, что ионы Ca^{2+} распределяются внутри зерен. Введение Ca^{2+} вызвало усиление анизотропии гексаферрита, что привело к увеличению общей коэрцитивной силы образцов. Это также привело к увеличению плотности и остаточной намагниченности.

Исследование, проведенное Паваром и др., посвящено изучению влияния легирующих добавок на магнитные характеристики $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x = 0.0-0.2$) [73]. Фазовый анализ выявил наличие вторичной фазы CeO_2 наряду с гексаферритом. Используя формулу Шеррера, исследователи рассчитали размеры кристаллитов и наблюдали уменьшение размера по мере увеличения замещения церием. Это показало, что введение редкоземельного элемента Ce^{3+} препятствует росту зерен в структуре гексаферрита. Анализ кристаллической структуры позволил понять распределение различных элементов внутри решетки. В частности, Sr^{2+} и Ba^{2+} были обнаружены в 2d, Ce^{3+} в $4f_2$ и Fe^{3+} в 2a, 2b, $4f_1$, $4f_2$ и 12k узлах решетки. Визуальный осмотр синтезированных гексаферритов выявил наличие зерен гексагональной формы различного размера. M_s демонстрировала тенденцию к снижению с увеличением замещения Ce^{3+} . Существует несколько причин такого поведения, включая уменьшение размера кристаллитов и скос спина в узлах решетки со спином вверх. Кроме того, Ce^{3+} оказал влияние на значения H_c посредством препятствия росту зерен. Значения коэрцитивной силы возросли с 220.7 кА/м до 244.98 кА/м с увеличением содержания церия. M_s наоборот продемонстрировала умеренное снижение с 35 до $27.25 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Уменьшение значений температуры Кюри, наблюдаемое с ростом замещения Ce^{3+} , указывает на наличие скошенной спиновой структуры в узлах решетки со спином вверх.

Бирлих и др. исследовали частичное замещение Fe^{3+} на Sc^{3+} или In^{3+} в ферритах M-типа, чтобы адаптировать их поле анизотропии и резонансную частоту [74]. Твердые растворы Sc- и In-замещенных ферритов $\text{BaMe}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 2$) были получены в виде однофазных поликристаллических материалов, на что указывает линейное изменение параметров решетки (закон Vegard). Намагниченность насыщения уменьшается с увеличением

замещения x , что может быть вызвано ослаблением обменных взаимодействий вследствие замещения ионов железа немагнитными ионами. Коэрцитивная сила падает с увеличением x , что отражает уменьшение поля анизотропии при Sc- или In-замещении. Сдвиг в сторону более низких резонансных частот с x наблюдался для обеих серий вследствие уменьшения коэрцитивной силы и магнитокристаллической анизотропии по сравнению с $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Однако уменьшение резонансной частоты с увеличением x более выражено в случае Sc-замещений. Частота ферромагнитного резонанса снижается от 48 ГГц при $x = 0$ до 30 ГГц при $x = 0.5$ для Sc-замещенных ферритов. При замещении In наблюдается меньшее уменьшение резонансной частоты с увеличением x , например до 37 ГГц при $x = 0.5$.

Зи и др. синтезированы гексаферриты бария М-типа состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) простым методом химического соосаждения [75]. Результаты исследований показали, что образцы являются однофазными и относятся к пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$. Фотографии сканирующей электронной микроскопии показали, что зерна представляют собой пластинки правильной шестиугольной формы размерами от 0.5 до 1.5 мкм. Замечено, что величина H_c увеличивается при малом замещении ($x \leq 0.1$), достигает максимума при $x = 0.1$, а затем уменьшается при $x \geq 0.1$, а величина намагниченности насыщения (M_s) монотонно уменьшается с увеличением x .

Диксит и др. из первых принципов рассчитали магнитные свойства гексаферрита стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), легированного различными катионами [76]. Всего был проверен 21 элемент (M) на предмет возможного замещения в гексаферрите стронция $\text{SrFe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0.5$. В каждом случае рассчитывали предпочтение замещаемого атома к определенной позиции и магнитные свойства. Обнаружено, что Bi, Sb, Sn и Sc могут эффективно увеличивать намагниченность, а P, Co, Al, Ga и Ti могут усиливать поле анизотропии. Элементами, которые демонстрируют увеличение намагниченности M_s при значительном уменьшении коэрцитивной силы H_c , являются Sc, Bi, Sb и Sn.

Годара и др. синтезирован гексаферрит стронция, легированный Zn^{2+} и Zr^{4+} методом золь-гель и исследовали влияние легирующих добавок на магнитные и структурные свойства образцов ($\text{SrZn}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$) ($x = 0-1$), прокаленных при 900-1100 °C [77]. Оказалось, что из-за замещений объем ячейки увеличивается (с 690.45 Å³ ($x = 0$) до 705.72 Å³ ($x = 1$)), а размер кристаллитов уменьшается (с 123.9 нм ($x = 0$) до 62.3 нм ($x = 1$)). При этом в образце $x = 1$, прокаленном при 1000 °C обнаружено наличие двух вторичных фаз ZnFe_2O_4 (≈ 2.25 %) и SrZrO_3 (≈ 2.93 %). Магнитные исследования показали, что коэрцитивная сила монотонно уменьшается (от 426.37 кА/м ($x = 0$) до 54.9 кА/м ($x = 1$) при 1000 °C) с увеличением концентрации Zn^{2+} и Zr^{4+} . Уменьшение значения коэрцитивной силы связывают с уменьшением магнитокристаллической анизотропии. Наибольшее значение намагниченности насыщения

$M_s \approx 70.89 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ наблюдалось в образце $x = 0.2$ (при всех температурах) и объяснялось замещением ионов Fe^{3+} на немагнитные Zn^{2+} и Zr^{4+} в позиции $4f_1$ (спин вниз). Значение M_s также уменьшается при $x > 0.2$ при каждой температуре прокаливания.

Замещение медью железа в гексаферрите бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), полученным золь-гель методом, проводилось в работе [78]. Последующие термические обработки при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ и $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ приводят к образованию наночастиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ неправильной формы со вторичной фазой гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Несмотря на смешанную фазу, в этом нелегированном феррите достигается значительная коэрцитивная сила 208.97 кА/м и намагниченность до $74.8 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Действие меди (Cu) сильно влияет на морфологию и магнитные свойства $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3$ и 0.5). Большинство частиц становятся микростержнями при $x = 0.1$ и микропластинками при $x = 0.3$ и 0.5 . Коэрцитивная сила и намагниченность имеют тенденцию к снижению с ростом замещений.

Оксид титана (TiO_2) часто добавляют в ферриты М-типа для улучшения их диэлектрических свойств. Это полезно в приложениях, где требуются как магнитные, так и диэлектрические свойства, например, в микроволновых устройствах и телекоммуникациях. Методом золь-гель синтезированы образцы гексаферрита бария, легированного титаном $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ с ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) [79]. Порошки спекали при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ или при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Размеры кристаллитов находились в диапазоне $27\text{-}42 \text{ нм}$. Намагниченность насыщения и остаточная намагниченность уменьшались с увеличением концентрации титана и находились в пределах $44.65\text{-}17.17 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ и $23.1\text{-}7.7 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, соответственно. Коэрцитивная сила находилась в диапазоне от 46.39 до 358.89 кА/м .

Изложенные выше примеры показывают, что свойства гексаферритов довольно чувствительны к составу, а также к методу синтеза. Данная особенность позволяет путем легирования модифицировать параметры BaM и SrM для различных приложений, в том числе повышать коэрцитивную силу и намагниченность для применения в качестве постоянных магнитов.

1.4 Низкотемпературное спекание гексаферритов

Как уже замечалось ранее, одной из важнейших характеристик материала, используемого в качестве постоянного магнита, является коэрцитивная сила. В общем случае коэрцитивная сила тем больше, чем меньше размеры зерен материала и, соответственно, чем больше границ раздела между ними, тормозящее движение доменных границ. Таким образом, наноструктурное состояние гексаферрита должно способствовать повышению коэрцитивной силы. Действительно, в предыдущем разделе представлены примеры различных работ по синтезу наночастиц гексаферритов, демонстрирующих значения H_c , существенно

превышающие величину, характерную для образцов, получаемых по классической керамической технологии. Однако, чтобы получить из таких наночастиц практически полезное изделие – магнит – необходимо объединить их в единое объемное тело. Как правило это реализуется посредством спекания, которое сопровождается рекристаллизацией, что приводит к росту зерен и, в некоторых случаях, потере наноструктурного состояния и, соответственно, к росту коэрцитивной силы.

Чтобы сохранить высокую коэрцитивную силу наночастиц при создании керамики в данной работе применялось низкотемпературное спекание.

1.4.1 Основы низкотемпературного спекания

Спекание можно определить как термическую обработку, направленную на объединение частиц в когерентную, преимущественно твердую структуру посредством массопереноса, который часто происходит на атомном уровне. Спекание вызывает консолидацию (повышение прочности) рыхлого или уплотненного порошка и обычно сопровождается уплотнением (усадкой). Во время спекания снижение общей поверхностной энергии (обычной движущей силы массового потока во время спекания) происходит за счет уменьшения площади поверхности за счет образования связей между частицами и уменьшения кривизны поверхности. Для уменьшения времени и температуры процесса применяется технология жидкофазного спекания. Характеристическая особенность данного метода – использование легкоплавких добавок, которые в процессе термической обработки переходят в жидкое состояние. Фактически, обычно используют менее 15 об.% жидкости, чтобы избежать деформации детали при спекании. Сначала жидкость растекается между твердыми частицами под действием капиллярных сил. Скорость уплотнения, контролируемая вязким течением, вначале очень высока, а затем постепенно снижается. По мере уменьшения скорости уплотнения, обусловленной перегруппировкой зерен, преобладает другой механизм растворения-диффузии-пересадения. Растворимость зерна в окружающей его жидкости увеличивается с искривлением зерна или с уменьшением его размера. Разница в растворимости вызывает градиент концентрации растворенных веществ в жидкости, которые диффундируют от мелких зерен к крупным, на которых растворенные вещества осаждаются (пересаждаются), когда растворимость достигает предела. Так, на этом этапе происходит укрупнение зерна – оствальдовское созревание (рис. 9) [80].

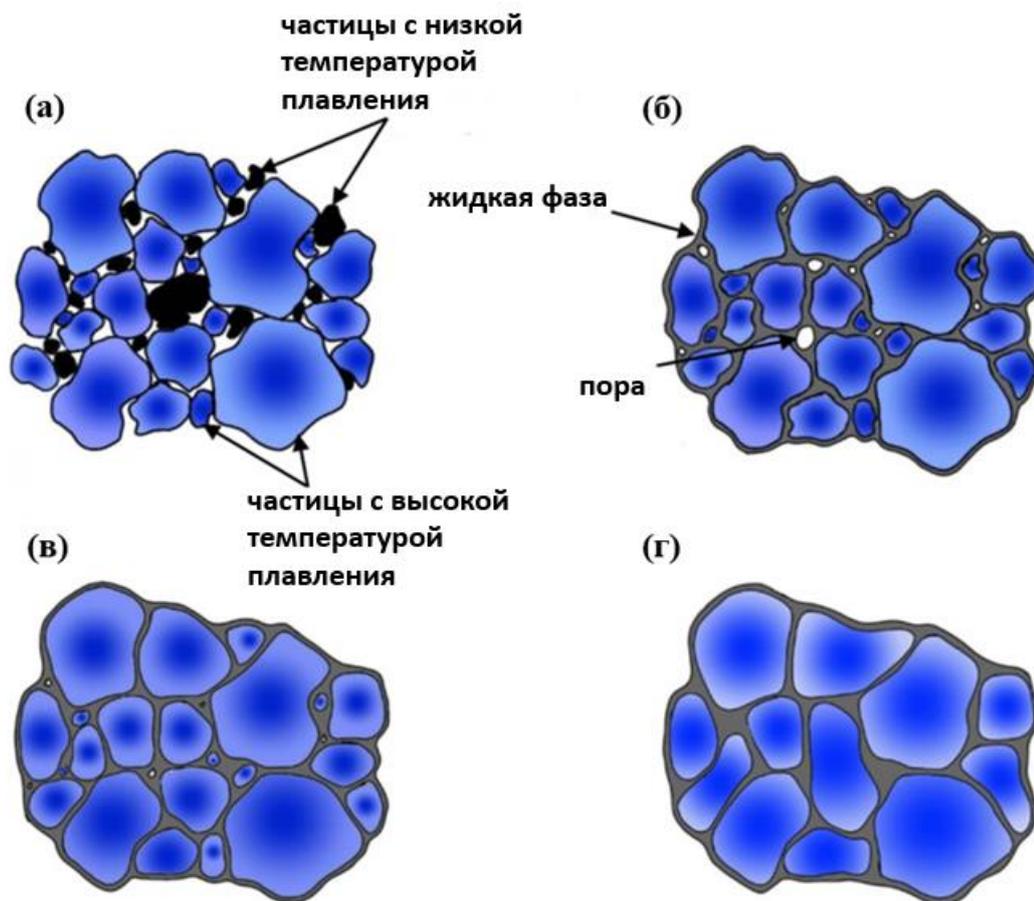


Рисунок 9 – Этапы жидкофазного спекания: неспекенное сырье (а); ожигание легкоплавких частиц и уплотнение (б); уплощение зерен и уменьшение объемов пор (в); рост зерен за счет осаждения из раствора (г) [81]

Технологию жидкофазного спекания применяют при производстве некоторых электронных компонентов, состоящих из нескольких керамических элементов. Такие устройства состоят из слоев различной функциональной керамики (например, магнитной и диэлектрической) и обжигаются совместно со слоями металлической пасты или печатными металлическими электродами (рис. 10). Из-за своей высокой проводимости, более низкой стоимости и меньших электрических потерь обычно наиболее подходящим материалом для внутренних электродов является серебро, но поскольку оно плавится при температуре $961\text{ }^{\circ}\text{C}$, все компоненты должны спекаться в достаточной степени при температурах ниже этой, то есть около $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Золото и платину (с температурой плавления 1064 и $1768\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно) можно использовать в качестве электродов для проведения процесса при большей температуре, но они намного дороже серебра, а медь ($T_{\text{пл}} = 1084\text{ }^{\circ}\text{C}$) необходимо спекать в восстановительной атмосфере, чтобы предотвратить ее окисление. По этой причине проводится множество исследований по использованию вспомогательных средств для спекания – добавок,

которые снижают температуру спекания до уровня ниже 960 °С [25]. Многие добавки для спекания включают либо образование относительно низкотемпературных стеклообразных фаз (например, SiO_2 , V_2O_5 , V_2O_3) между частицами керамического соединения, либо добавление оксида с низкой температурой спекания в керамику (например, CuO), чтобы уменьшить общую температура спекания. Например, нелегированный образец ВаМ с размером зерна 1-2 мкм имел плотность 67% (от теоретической) при 1100 °С, 72% при 1200 °С и еще всего 82% при 1300 °С. Однако при добавлении 0.55% кремнезема плотность резко увеличилась до 72% при 1100 °С, 91% при 1200 °С и 96% при 1300 °С [83], поскольку при таких температурах кремнезем образует жидкую фазу, способствующую уплотнению керамики [84]. Утверждается также, что добавление кремнезема совместно с CaO увеличивает плотность и одновременно снижает рост зерен в гексаферритах М-типа [85]. Уплотнение SrM также усиливается добавлением кремнезема [86].

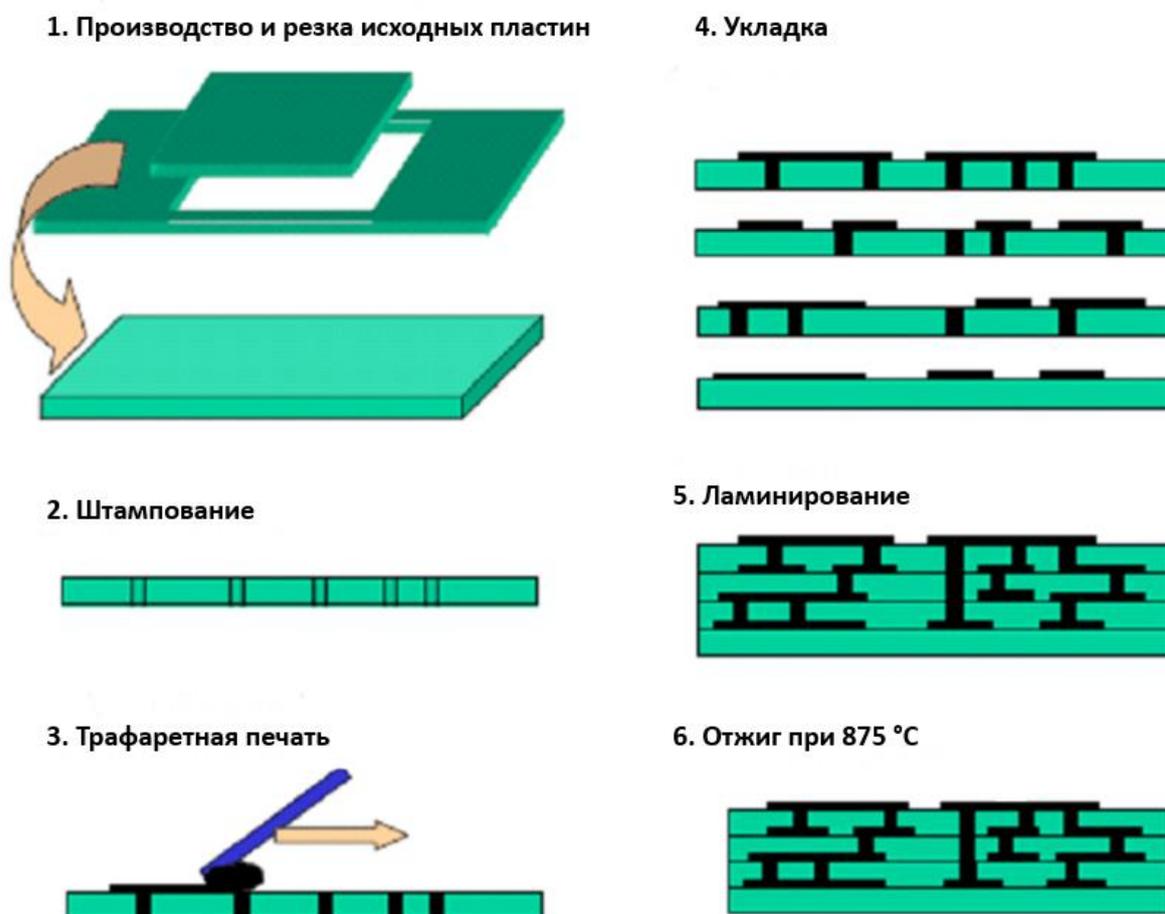


Рисунок 10 – Основные этапы производства керамики по технологии LTCC [82]

1.4.2 Легкоплавкие добавки для жидкофазного спекания гексаферритов

1.4.2.1 Оксид бора

Оксид бора (B_2O_3) часто используется в качестве легкоплавкой добавки в ферритах М-типа. Он имеет относительно низкую температуру плавления ($480\text{ }^\circ\text{C}$) и может быть использован в виде борной кислоты (H_3BO_3). Было обнаружено, что B_2O_3 способствует уплотнению ВаМ за счет спекания с образованием жидкой фазы при температуре ниже $1000\text{ }^\circ\text{C}$, но приводит к усиленному росту зерен при концентрациях, превышающих 0.1 мольных %. Добавление 0.1 мольных % B_2O_3 повысило плотность феррита до 98% от теоретической уже при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [87]. Было обнаружено, что при добавлении до 1 мольных % B_2O_3 к ВаМ он диффундирует в решетку при температуре выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием $BaFe_{12-x}B_xO_{19}$, причем процесс сопровождается выделением $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ и $BaFe_2O_4$. При добавках от 0.1 до 0.3 мольных % размер зерен увеличивается не слишком сильно и составляет 2-10 мкм при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и не более 10 мкм при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, но при более высоких концентрациях образуются пластинки длиной до 50 мкм [25].

В другом исследовании поликристаллический ВаМ был изготовлен обычным керамическим методом с добавкой до 1 мольных % B_2O_3 . Было обнаружено, что оксид бора существует в расплавленном состоянии при температуре выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и бор диффундирует в структуру феррита с образованием $BaFe_{12-x}B_xO_{19}$ при температурах выше $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Это вызывало большие искажения решетки при концентрациях B_2O_3 более 0.3 мольных %. При добавлении 0.2 мольных % M_s увеличивается на 13% до $79\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, поскольку немагнитный ион B^{3+} замещает Fe^{3+} в тетраэдрических позициях, увеличивая магнитный момент решетки. Оксид бора также оказал огромное влияние на коэрцитивную силу, которая уменьшалась до очень низких значений ($H_c = 0.39\text{ кА/м}$). Такое чрезвычайно низкое значение коэрцитивной силы связано с увеличением размера зерен до 10 мкм после спекания при $1400\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ ч}$ [88].

В работе [89] добавление небольших количеств B_2O_3 при низких температурах приводило к исчезновению примесных фаз, таких как гематит. Увеличение содержания B_2O_3 (до 5 масс.%) приводило к увеличению количества примесных фаз. Максимальное увеличение намагниченности наблюдалось у образца, содержащего 1 масс.% B_2O_3 и прокаленного при $850\text{ }^\circ\text{C}$, а лучшие магнитные свойства имел образец, прокаленный при $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

В работе [90] наилучшие магнитные свойства наблюдались при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ у образца $BaFe_{12}O_{19}$, содержащего 0.2 масс.% B_2O_3 . Увеличение количества легкоплавкой добавки до 5 масс.% снижало пористость и увеличивало плотность образцов. При избыточном добавлении B_2O_3 (10 масс.%) количество фазы $BaFe_{12}O_{19}$ составляло всего ~1%.

В 2015 году было изучено влияние добавления 0.5-1.5% B_2O_3 к частицам гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$ [91]. После мокрого помола образцы обжигали при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в

течение 6 часов. Было обнаружено, что добавление 1.5% оксида бора снижает проводимость, и было замечено, что удельное сопротивление может быть значительно увеличено в замещенных гексаферритах.

В работе [92] V_2O_3 (0, 0.2, 0.5, 1 и 2 масс. %) добавляли к порошку гексаферрита бария и спекали при температуре 1200 °С в течение 2 часов. Наличие добавки привело к уменьшению размера зерна. Интересно, что исходный порошок гексаферрита бария был однофазным, но после термической обработки (без добавки V_2O_3) в образце наблюдалось формирование гематита Fe_2O_3 и BaFe_2O_4 . После добавления 0.5% V_2O_3 было замечено, что количество гематита Fe_2O_3 уменьшилось, но также появились BaFe_2O_4 и BaV_2O_4 . Было обнаружено, что наилучшее количество добавки V_2O_3 , обеспечивающее оптимальное сочетание микроструктуры и магнитных свойств составляет 0.5 масс. %.

В 2016 году было исследовано влияние времени измельчения и температуры спекания на физические и магнитные характеристики гексаферрита бария при трех различных температурах спекания: 1100 °С, 1150 °С и 1200 °С [93]. К ферриту также добавляли различные количества V_2O_3 (0.2%, 0.5%, 1%, 2%). Это помогло снизить температуру спекания и улучшить плотность гексаферрита бария. В ходе этих исследований также было обнаружено, что добавка 0.5 масс. % V_2O_3 приводит к образованию двух фаз – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и гематита Fe_2O_3 .

Из вышеперечисленного следует, что влияние добавки V_2O_3 на ферриты М-типа может варьироваться в зависимости от конкретного состава, условий спекания и концентрации.

1.4.2.2 Оксид висмута

Оксид висмута Bi_2O_3 с температурой плавления 817 °С также является распространенной легкоплавкой добавкой для гексаферритов.

В работе [94] феррит бария М-типа спекали при разных температурах – 1100 °С, 1200 °С и 1300 °С. К чистому $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ добавили 1 масс. % Bi_2O_3 , а затем спекали при 1100 °С. В полученных образцах наблюдались следы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, количество которого уменьшалось при наличии добавки. Во всех образцах наблюдался значительный рост зерен. Примечательно, что заметное увеличение намагниченности насыщения наблюдалось для образца с добавкой Bi_2O_3 .

Гексаферриты бария были успешно синтезированы традиционным керамическим методом при низкой температуре с добавками Bi_2O_3 и CuO в работе [95]. Установлено, что Bi_2O_3 концентрируется в зернограничных областях, а CuO – как в зернах, так и на их границах. Сочетание Bi_2O_3 и CuO на границах зерен, а также Fe_2O_3 и CuO в зернах приводит к образованию легкоплавкой фазы (оксида висмута и меди и феррита меди), способствующей спеканию. Намагниченность насыщения гексаферритов бария с добавками 3.0 масс. % Bi_2O_3 и 3.0 масс. % Bi_2O_3 + 3.0 масс. % CuO непрерывно увеличивается с увеличением температуры

спекания. Спеченные образцы с добавками 3 масс.% Vi_2O_3 + 3 масс.% CuO при 920°C демонстрируют однородную микроструктуру, высокую намагниченность насыщения и плотность 5.23 г/см^3 .

На образце $\text{Sr}_{0.4}\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{10.85}\text{Al}_{1.0}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{19}$ исследовано влияние различного количества добавки Vi_2O_3 на магнитные характеристики, микроморфологию и ширину линии ферромагнитного резонанса [96]. С увеличением концентрации Vi_2O_3 размер зерна образца постепенно увеличивался, а однородность зерен по размерам постепенно уменьшалась. Когда количество Vi_2O_3 увеличивалось от 0 до 1.2 масс.%, значения $4\pi M_s$ и $4\pi M_r$ увеличивались, а коэрцитивная сила уменьшалась. Образцы показали большую одноосную анизотропию. Поле магнитокристаллической анизотропии H_a имело тенденцию сначала уменьшаться, а затем увеличиваться. При концентрации добавки 1.0 масс.% H_a достигает максимального значения 2299.78 кА/м . Для этого образца ширина линии ферромагнитного резонанса ΔH составляет 125.57 кА/м , а магнитные характеристики являются наилучшими среди исследованных образцов ($M_s = 0.3412\text{ Тл}$, $M_r = 0.2905\text{ Тл}$, $H_c = 210.8\text{ кА/м}$, $M_r/M_s = 85.1\%$).

В работе [97] изучено влияние добавки Vi_2O_3 на структурные и магнитные свойства гексаферритов Sr M-типа, полученных традиционным керамическим методом. Величина намагниченности насыщения чистого $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ составляла $71.8\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$; она возрастает до $72.6\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ и $74.2\text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ при добавлении Vi_2O_3 в количестве 0.5 и 1.0 масс.%, соответственно. В образце с добавкой 1 масс.% Vi_2O_3 происходит аномальный рост зерен и коэрцитивная сила значительно снижается. Судя по расчетам параметров решетки, в гексаферрите Sr M-типа Vi^{3+} предпочтительно входит в позиции Fe^{3+} , а не в позиции Sr^{2+} . Повышенную намагниченность насыщения можно объяснить селективным замещением Fe^{3+} в позициях со спином вниз ($4f_1$ или $4f_2$) немагнитным Vi^{3+} .

В другом исследовании изучался эффект добавления различных количеств Vi_2O_3 (5-14 масс.%) к ферриту бария M-типа, легированному Co-Ti ($\text{Ba}(\text{CoTi})_{1.22}\text{Fe}_{9.56}\text{O}_{19}$) при низкотемпературном спекании (925°C) в атмосфере O_2 [98]. Показано, что избыток Vi_2O_3 приводит к образованию фазы ViFeO_3 . Размер зерна постепенно уменьшался. При различных количествах Vi_2O_3 намагниченность насыщения уменьшалась, а коэрцитивная сила постепенно возрастала.

1.4.2.3 Прочие добавки

Помимо рассмотренных добавок Vi_2O_3 и V_2O_5 существуют другие соединения и эвтектики, использующиеся для жидкофазного спекания гексаферритов, но не получившие такого широкого распространения из-за недостаточной эффективности, относительно высокой цены и по другим причинам.

Ву и др. исследовали влияние добавок 2 масс.% BaCuO_2 , CuO и смеси 30 мольных % BaO –70 мольных % CuO на уплотнение, микроструктуру и магнитные свойства керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [99]. Наличие добавок привело к сдвигу распределения зерен по размерам в сторону больших значений по сравнению с чистым образцом и позволило снизить температуру спекания с $1250\text{ }^\circ\text{C}$ до $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Наиболее сильный эффект наблюдался при добавлении CuO . Увеличение размеров зерен вызывало снижение коэрцитивной силы образцов.

В работе [100] исследовано влияние легкоплавкой добавки V_2O_5 на спекание $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. К порошку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ добавлялось 3% V_2O_5 ; образцы спекались при температурах $900\text{--}1250\text{ }^\circ\text{C}$. Показано, что по сравнению с чистым $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ добавление 3 масс.% V_2O_5 приводит к умеренному улучшению плотности. Образцы с добавкой V_2O_5 содержали значительные количества вторичных фаз Fe_2O_3 и $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$.

Порошки легированного ванадием гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) были приготовлены по керамической технологии и спекались при различных температурах в течение 2 часов в работе [101]. Образцы, спеченные при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, совместно с гексаферритом содержали немагнитные оксидные фазы $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Было обнаружено, что доля немагнитных оксидных фаз увеличивается с увеличением x , а спекание образцов при температуре выше $1100\text{ }^\circ\text{C}$ лишь незначительно уменьшает количество этих включений. Однако было обнаружено, что добавление бария сверх стехиометрического соотношения удаляет оксид $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и значительно улучшает намагниченность насыщения образцов. Также было установлено, что спекание образцов при более высоких температурах снижает коэрцитивную силу из-за роста размера зерен.

Важно отметить, что влияние добавок может варьироваться в зависимости от конкретного состава и условий обработки ферритов. Присущая синтезу ферритов М-типа сложность требует индивидуального подхода, учитывающего, что незначительные изменения в составе или режиме обработки могут заметно повлиять на конечный материал. Выбор добавок и их концентраций должен быть тщательно оптимизирован для достижения желаемых свойств для конкретного применения. Достижение тонкого баланса, необходимого для получения материала с оптимальными характеристиками, имеет важное значение, поскольку чрезмерные концентрации могут привести к непредвиденным последствиям, таким как эффекты насыщения или возникновение нежелательных фаз. Это подчеркивает необходимость систематического и итеративного подхода к оптимизации процесса синтеза.

ГЛАВА 2. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА

2.1 Исследование эффекта соотношений Fe/Ba и Fe/Sr на фазовый состав и свойства получаемых гексаферритов

Одним из ключевых факторов получения объемных анизотропных гексаферритов является состояние исходного порошка. При ориентации в магнитном поле каждая частица должна повернуться так, чтобы ее легкая ось стала параллельной напряженности поля. В этом контексте предпочтительны порошки, состоящие из дискретных кристаллитов. Одним из наиболее популярных и эффективных способов получения таких порошков является гидротермальный синтез [102]. Однако выход гексаферрита в гидротермальном процессе очень чувствителен к широкому диапазону параметров, таких как температура [103], время [104], концентрация прекурсора [102], тип [45] и концентрация [62] основания, а также соотношение катионов [105].

Считается, что в горячей щелочной среде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ превращается в ионы $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, которые в дальнейшем образуют агломераты $x[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{x-}$ [102]. Образование гексаферрита происходит при столкновении $12[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{12-}$ с Ba^{2+} или Sr^{2+} . Вероятность этого события мала, и реакцию считают медленной [60]. В то же время агломераты $x[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{x-}$ способны превращаться в нерастворимый $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, особенно при низких концентрациях Ba^{2+} или Sr^{2+} . По сообщениям других исследователей, гематит всегда присутствует в порошках, синтезированных со стехиометрическим соотношением Fe/Me [106], что свидетельствует о том, что частота столкновений между $x[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{x-}$ и Ba^{2+} или Sr^{2+} в данном случае недостаточна. Более того, существуют побочные процессы, снижающие количество Ba или Sr в прекурсоре. Во-первых, и барий, и стронций могут реагировать с углекислым газом окружающего воздуха с образованием нерастворимых карбонатов [105]. Во-вторых, поверхность частиц Ba/Me заканчивается плоскостями, содержащими Ba, которые легко растворяются в воде при промывке [107]. Поэтому для получения чистых гексаферритов необходим избыток бария (стронция). С другой стороны, такой избыток может привести к образованию сторонних фаз, богатых Ba (Sr) [108]. Оптимальное значение соотношения Fe/Me существует, но консенсуса у исследователей нет – разные работы предоставляют разные оптимальные значения Fe/Ba (Fe/Sr) [105,106,57,109,110]. Это несоответствие может быть связано с условиями синтеза, которые различаются между научными коллективами и влияют на получаемый продукт.

В связи с этим целесообразно провести собственные исследования по изучению оптимальных соотношений Fe/Ba и Fe/Sr, максимизирующих выход гексаферритов при гидротермальном синтезе.

Условия эксперимента

Прекурсор представлял собой смесь водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) с водным раствором NaOH в пропорции 60 мл/20 мл, соответственно. Растворы готовили так, чтобы в общем объеме (80 мл) концентрация ионов трехвалентного железа C_{Fe} составляла 0.25 М. Соотношения Fe/Ba выбирались как 5, 7, 9 и 11 для образцов BaM-5, BaM-7, BaM-9 и BaM-11, соответственно (аналогично для SrM). Концентрацию щелочи C_{OH} (на 80 мл) определяли по формуле [102]:

$$C_{\text{OH}} = 1.096 + 3.167 C_{\text{Fe}} \quad (2.1)$$

Приготовленные растворы смешивали в тefлоновом сосуде емкостью 100 мл, герметично закрывали и помещали в стальной кожух. Полученная конструкция (автоклав) медленно нагревалась в муфельной печи до 180°C в течение 2 часов и выдерживалась при этой температуре 4 часа. Отделение образовавшегося осадка от жидкого раствора осуществлялось посредством декантации с последующей промывкой осадка дистиллированной водой до достижения pH 7. Далее осадок сушился при 90°C в течение 8 ч и измельчался в керамической ступке. После этого порошки отжигались на воздухе при температуре 900°C в течение 1 ч (скорость нагрева $15^\circ/\text{мин}$), как показано на рис. 11.

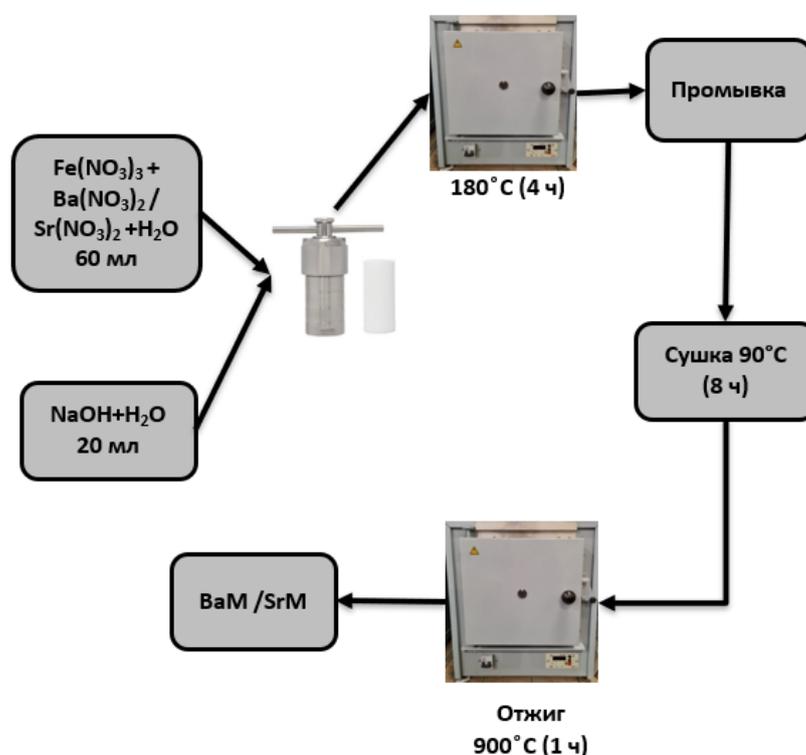


Рисунок 11 – Схема получения порошка гексаферрита бария методом гидротермального синтеза.

Полученные результаты

После извлечения порошков из автоклава был проведен их фазовый анализ. На мессбауэровском спектре таких образцов наблюдается пара дублетов с изомерными сдвигами $IS = 0.36$ и 0.34 мм/с и квадрупольным расщеплением $QS = 0.51$ и 0.87 мм/с, соответственно (рис. 12(а)). Данные спектры затруднительно интерпретировать однозначно. Наблюдение дублетов может быть вызвано как наличием конкретной парамагнитной фазы, так и магнитоупорядоченными фазами (гематит, гетит, гексаферрит бария, моноферрит бария и т.д.), находящимися в суперпарамагнитном состоянии вследствие малого размера частиц. Мессбауэровские параметры суперпарамагнитных дублетов различных оксидных соединений железа достаточно близки, что также затрудняет идентификацию. Например, согласно работе [111] мессбауэровский спектр наноразмерного гексаферрита бария представляет собой дублет с $IS = 0.33$ мм/с и $QS = 0.87$ мм/с. Похожие параметры имеют дублеты ферригидрита: $IS = 0.358, 0.361, 0.373$ мм/с и $QS = 0.47, 0.82, 1.17$ мм/с [112]. Более того, в зависимости от размеров частиц эти параметры могут варьироваться в некоторых пределах, что было продемонстрировано на примере маггемита [113]. В связи с этим был проведен рентгенофазовый анализ порошков (рис. 12(б)), который показал, что единственной железосодержащей фазой в образце является ферригидрит. Это вещество можно представить как соединение оксида железа (III) с водой. Количество воды при этом может меняться, так что точная формула ферригидрита не может быть установлена однозначно. Формула $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ обычно используется для описания ферригидрита, рентгеновская дифрактограмма которого представляет 6 линий [114], наблюдаемых и в данном случае. В природе ферригидрит может встречаться в виде наночастиц, в том числе и в гидротермальных источниках, так что его присутствие в образцах не удивительно. Мессбауэровские параметры ферригидрита, представленные в литературе [115], соотносятся с полученными в данной работе.

Кроме ферригидрита в образце присутствует $BaCO_3$. Карбонат бария часто встречается среди продуктов гидротермального синтеза гексаферрита бария [116] и образуется вследствие взаимодействия $Ba(OH)_2$ и Ba^{2+} с CO_2 из атмосферы.

На рисунке 13 представлены микрофотографии полученного ферригидрита. Как видно, материал представляет собой мелкодисперсный порошок из сферических частиц диаметром до 25 нм.

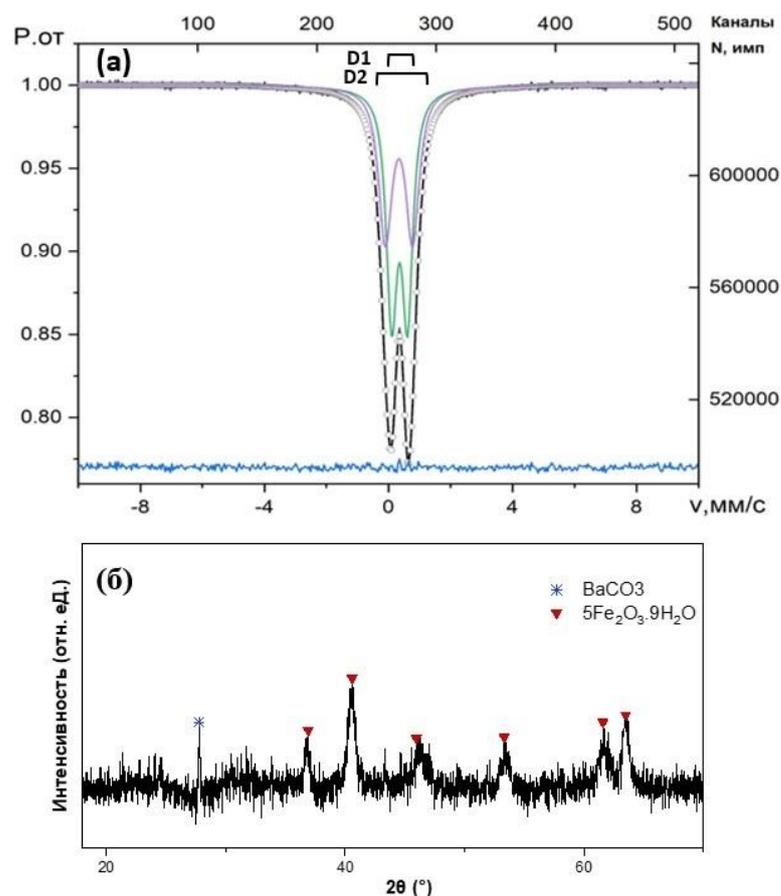


Рисунок 12 – Мессбауэровский спектр (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) порошка ВаМ, полученного методом гидротермального синтеза без дополнительного отжига

Поскольку при данных условиях синтеза гексаферрит не образовался, то был проведен дополнительный высокотемпературный отжиг порошков. В работе [57] показано, что термическая обработка способствует улучшению кристалличности гексаферрита, причем, если температура не превышает 1000 °С, то спекания частиц не происходит и они сохраняют свою дискретность. Так, для получения гексаферрита получаемые порошки отжигались при 900 °С.

Рентгенограммы синтезированных порошков представлены на рис. 14 и подтверждают образование гексаферрита М-типа. В зависимости от соотношения Fe/Me в образцах могут быть обнаружены такие побочные фазы как α -Fe₂O₃, BaFe₂O₄, SrFeO_{3-x} и SrCO₃. Гематит образуется при соотношении Fe/Me, достигающем 9 для Sr и 11 для Ba. Напротив, при низких отношениях Fe/Me появляются фазы, богатые Ba и Sr.

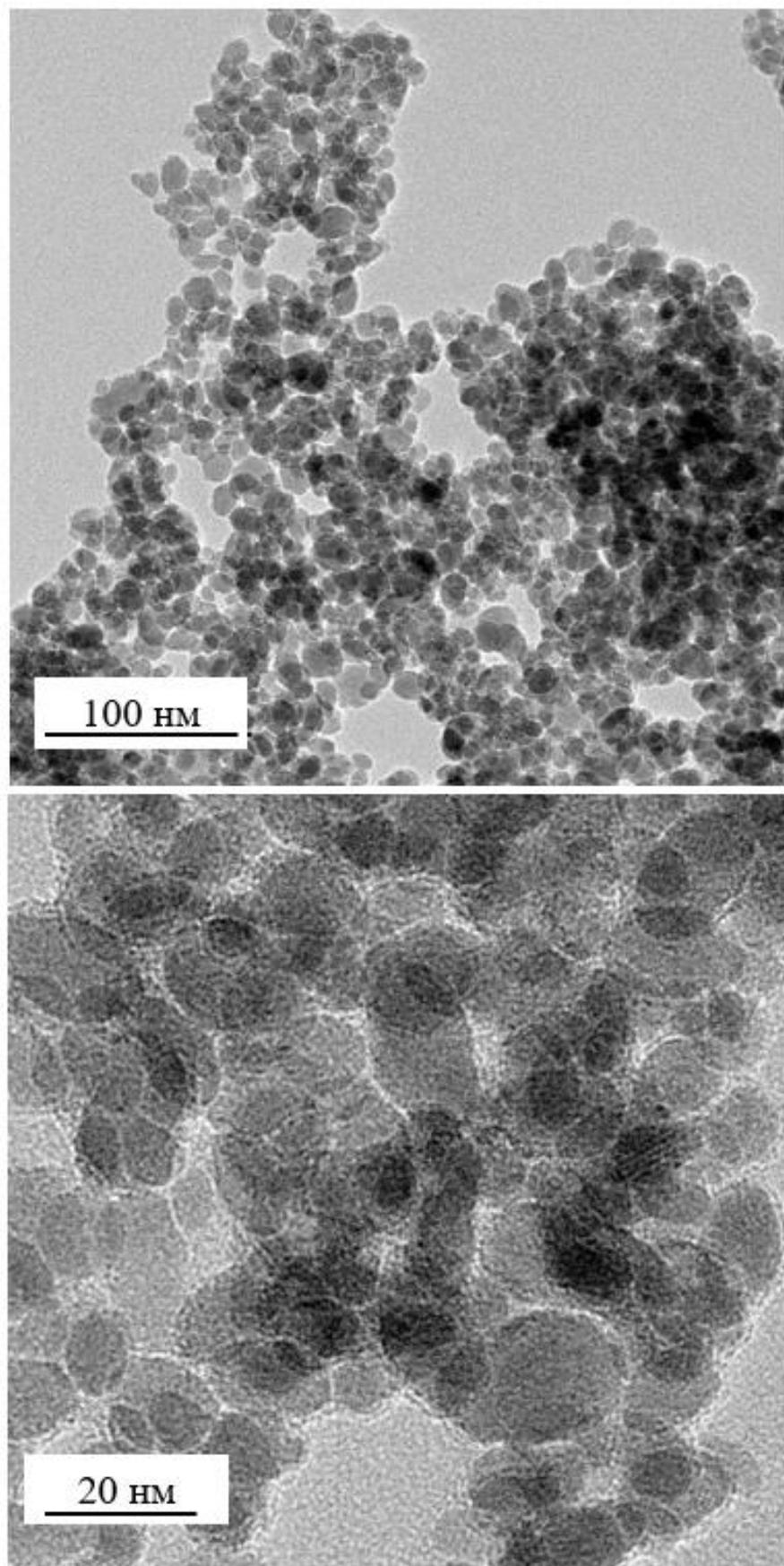


Рисунок 13 – Снимки полученных частиц ферригидрита на просвечивающем электронном микроскопе

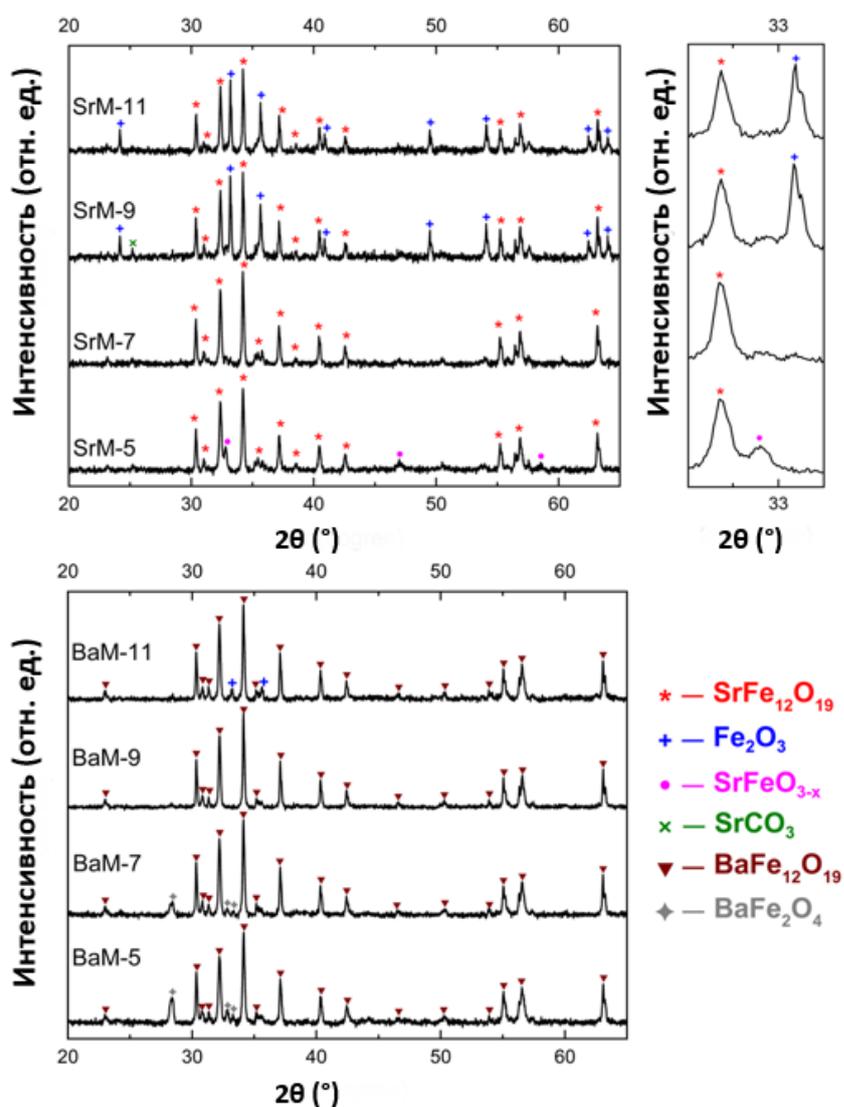
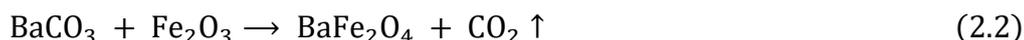


Рисунок 14 – Рентгеновские дифрактограммы отожженных порошков гексаферритов, синтезированных гидротермальным методом при различных соотношениях Fe/Sr и Fe/Ba

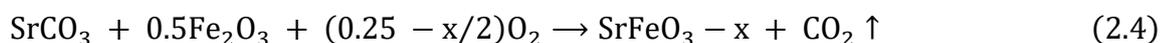
Моноферрит бария (BaFe_2O_4) является известной промежуточной фазой в производстве ВаМ посредством твердофазной реакции между BaCO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Считается, что в ходе этого процесса протекают следующие реакции [117]:



По-видимому, аналогичный процесс происходит при отжиге полученных прекурсоров ВаМ. В таком случае при большом избытке бария (образцы ВаМ-5 и ВаМ-7) количество BaFe_2O_4 превышает необходимое для реакции с Fe_2O_3 , так что гексаферрит и моноферрит сосуществуют. С другой стороны, недостаток бария (образец ВаМ-11) и, как следствие,

недостаток BaFe_2O_4 приводит к сосуществованию гексаферрита и гематита. Только оптимальное соотношение BaFe_2O_4 и Fe_2O_3 приводит к образованию однофазного порошка гексаферрита (BaM-9).

Образование гексаферрита стронция в результате реакции SrCO_3 с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ протекает по другому механизму [118]:



Здесь, аналогично, избыток Sr приводит к образованию SrM и SrFeO_{3-x} , а дефицит Sr приводит к образованию SrM и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Влияние соотношения Fe/Me на образцы гексаферрита стронция заметно отличается от случая BaM. Так, соединение, богатое Sr, наблюдается только в порошке SrM-5. Гематит же встречается в двух образцах: SrM-9 и SrM-11. При этом количество $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ заметно выше, чем в образце BaM-11. Кроме того, оптимальное соотношение Fe/Sr, при котором образец является однофазным SrM, составляет 7. Наконец, присутствуют следы SrCO_3 . Карбонаты как стронция, так и бария могут быть обнаружены в гидротермально синтезированных гексаферритах за счет реакции Sr^{2+} или Ba^{2+} с воздухом (в частности, с CO_2) [105, 59]. Разложение карбоната стронция начинается при 925°C и этот процесс обратим [119]. Таким образом, наличие SrCO_3 в полученных порошках вполне оправдано.

Результаты мессбауэровских исследований полученных образцов представлены на рис. 15 и в таблицах 5, 6. Для серии BaM наблюдается хорошее согласие результатов рентгенофазового анализа (РФА) и мессбауэровской спектроскопии (МС). Все фазы ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaFe_2O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.) хорошо различимы и имеют стандартные параметры.

Спектры SrM не так хорошо согласуются с данными РФА из-за присутствия SrFeO_{3-x} . Мессбауэровские спектры ортоферрита стронция можно представить суперпозицией нескольких дублетов и синглета [120, 121]. В спектре порошка SrM-5 отчетливо выделяется синглет, связанный с SrFeO_{3-x} , а в остальных образцах наблюдаются его следы. Этот факт не согласуется с данными РФА, но его можно объяснить лучшим разрешением мессбауэровской спектроскопии. Доля этих частиц невелика и обнаружена только потому, что даже слабые дублеты или синглеты можно четко отличить от секстетов. Возможно, в образцах BaM также присутствуют мелкодисперсные включения BaFe_2O_4 , которые не обнаруживаются из-за того, что спектр моноферрита бария – это секстет и при малой интенсивности его трудно выделить среди секстетов BaM.

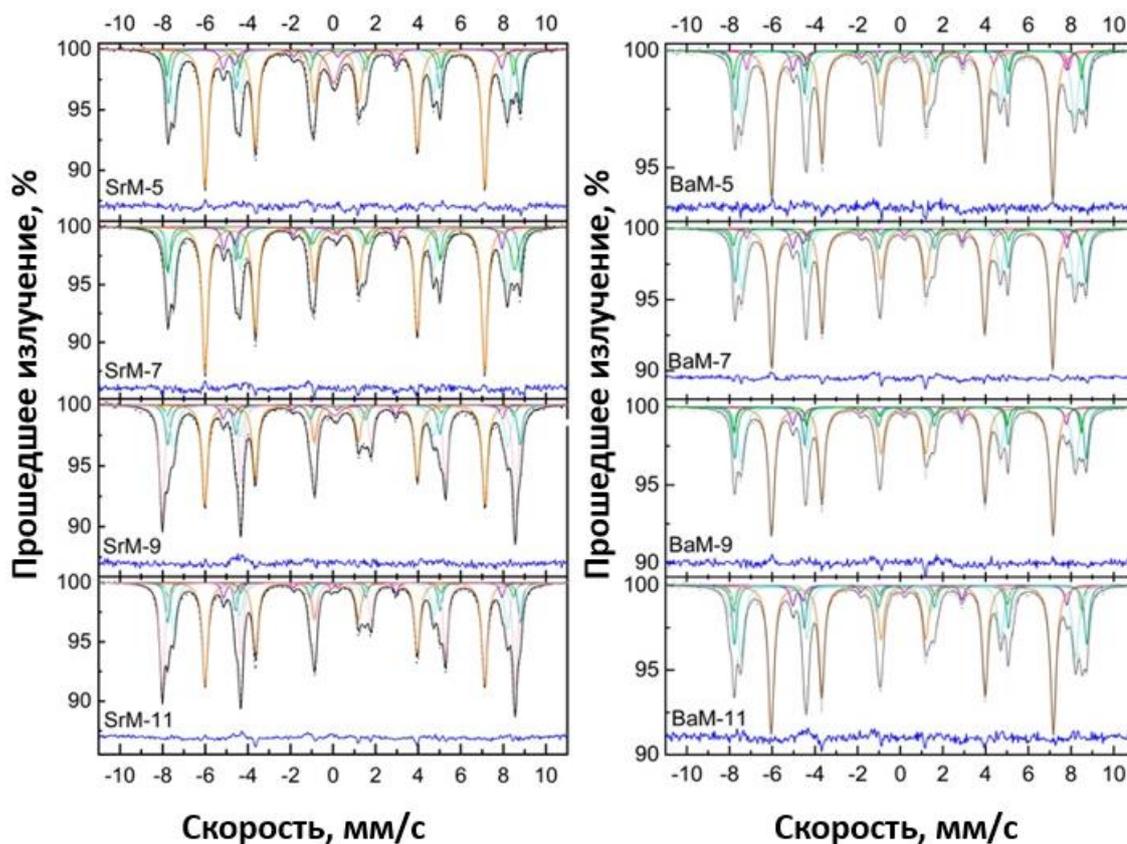


Рисунок 15 – Мессбауэровские спектры гексаферритов, синтезированных гидротермальным методом при различных соотношениях Fe/Sr и Fe/Ba

Несмотря на явные признаки присутствия SrFeO_{3-x} , достоверно установить количество и параметры соответствующих компонент спектров не удастся. Ортоферрит стронция имеет перовскитоподобную структуру и делится на четыре распространенные модификации: кубическую SrFeO_3 , тетрагональную $\text{SrFeO}_{2.86}$, ромбическую $\text{SrFeO}_{2.73}$ и $\text{SrFeO}_{2.5}$. Это разнообразие приводит к изменчивости мессбауэровских спектров. Из-за небольшого вклада SrFeO_{3-x} ($<5\%$) его компоненты плохо разрешаются. В этом случае могут помочь данные РФА. Положения рентгеноструктурных пиков соединений SrFeO_{3-x} близки [122], но кубическую фазу можно однозначно идентифицировать по отсутствию расщепления пиков. Однако продукты гидротермального синтеза часто представляют собой субмикронные частицы, что приводит к уширению рентгеновских пиков [123] и затрудняет наблюдение расщепления. Система SrFeO_{3-x} была тщательно исследована в [124] и установлено, что при нагревании все соединения переходят в кубическую структуру. Каждая модификация имеет свое значение температуры перехода, но все они ниже 900°C . Таким образом, мы предполагаем, что образцы содержат кубическую модификацию SrFeO_3 . Мессбауэровский спектр SrFeO_3 является синглетом из-за высокой симметрии локального окружения железа с изомерным сдвигом, соответствующим ионам Fe^{4+} [124]. Такая компонента хорошо соответствует экспериментальным спектрам.

Существует четкая корреляция между результатами структурного анализа и магнитными свойствами образцов. Петля гистерезиса порошка SrM-5 перетянута. Такое поведение указывает на распределение коэрцитивной силы, которое может быть вызвано бимодальным распределением зерен, наличием суперпарамагнитной фракции или сосуществованием разных магнитных фаз [125]. По результатам фазового анализа причиной перетянутости должно быть наличие вторичной фазы (SrFeO_{3-x}). Однако образцы SrM-9 и SrM-11 также содержат побочную фазу (гематит), но имеют обычные петли гистерезиса. Тем не менее такое явление наблюдалось в большом количестве исследований гексаферритов, полученных гидротермальным методом [62, 126-128]. Авторы работы [129] утверждают, что перетянута петля гистерезиса указывает на отсутствие сильного взаимодействия между магнитными фазами и, соответственно, химической связи между ними. Тогда, наоборот, нормальная форма петли гистерезиса должна указывать на прочную связь между гексаферритом и гематитом. Другими словами, в образцах с гематитом не существует однофазных частиц гематита, эта фаза сосуществует с гексаферритом в пределах одной частицы.

Таблица 5. Мессбауэровские параметры спектров серии BaM

Образец	Фаза/позиция	IS, мм/с	QS, мм/с	H_{eff} , кЭ	Γ , мм/с	S, %
BaM-5	BaM/4f ₂	0.38	0.22	510	0.24	13.9
	BaM/2a	0.35	-0.02	506	0.21	5.8
	BaM/12k	0.36	0.41	409	0.33	46.8
	BaM/2b	0.29	2.18	398	0.26	4.7
	BaM/4f ₁	0.27	0.21	485	0.38	4.8
	BaFe ₂ O ₄	0.18	0.34	469	0.22	4.0
BaM-7	BaM/4f ₂	0.39	0.18	510	0.25	14.5
	BaM/2a	0.39	0.04	504	0.2	5.9
	BaM/12k	0.35	0.41	409	0.33	48.5
	BaM/2b	0.28	2.21	399	0.25	5.2
	BaM/4f ₁	0.27	0.22	485	0.36	23.5
	BaFe ₂ O ₄	0.18	0.31	468	0.21	2.4
BaM-9	BaM/4f ₂	0.39	0.19	512	0.28	15.5
	BaM/2a	0.33	0.02	506	0.21	5.6
	BaM/12k	0.36	0.42	410	0.34	49.1
	BaM/2b	0.27	2.21	398	0.25	5.1
	BaM/4f ₁	0.27	0.21	486	0.38	24.7
BaM-11	BaM/4f ₂	0.39	0.19	513	0.25	13.9
	BaM/2a	0.34	0.02	506	0.21	5.2
	BaM/12k	0.35	0.42	411	0.32	45.8
	BaM/2b	0.28	2.22	399	0.26	5.0
	BaM/4f ₁	0.27	0.21	487	0.36	22.3
	α -Fe ₂ O ₃	0.38	-0.19	514	0.26	7.8

IS, QS, H_{eff} , Γ и S – изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, эффективное магнитное поле на ядрах Fe⁵⁷, ширина линии и относительный вклад подспектра, соответственно.

Таблица 6. Мессбауэровские параметры спектров серии SrM

Образец	Фаза/позиция	IS, мм/с	QS, мм/с	H _{eff} , кЭ	Г, мм/с	S, %
SrM-5	SrM/12k	0.36	0.40	408	0.33	46.8
	SrM/4f ₁	0.27	0.17	486	0.35	22.2
	SrM/4f ₂	0.38	0.30	512	0.26	14.6
	SrM/2a	0.35	-0.01	505	0.21	5.8
	SrM/2b	0.28	2.19	406	0.28	5.6
	SrFeO _{3-x}	0.03	–	–	0.58	5.0
SrM-7	SrM/12k	0.36	0.40	408	0.33	48.1
	SrM/4f ₁	0.27	0.17	486	0.35	22.0
	SrM/4f ₂	0.38	0.30	512	0.26	15.2
	SrM/2a	0.35	-0.01	505	0.21	8.0
	SrM/2b	0.28	2.19	406	0.28	5.6
	SrFeO _{3-x}	0.03	–	–	0.58	1.1
SrM-9	SrM/12k	0.36	0.40	408	0.30	33.1
	SrM/4f ₁	0.27	0.17	487	0.36	15.4
	SrM/4f ₂	0.37	0.29	514	0.28	11.4
	SrM/2a	0.37	-0.05	505	0.31	4.5
	SrM/2b	0.27	2.24	407	0.25	3.8
	SrFeO _{3-x}	0.09	–	–	0.25	1.5
	α-Fe ₂ O ₃	0.37	-0.21	515	0.26	30.3
SrM-11	SrM/12k	0.36	0.40	407	0.30	35.0
	SrM/4f ₁	0.27	0.17	486	0.33	16.1
	SrM/4f ₂	0.37	0.28	514	0.24	10.7
	SrM/2a	0.37	-0.01	503	0.27	4.5
	SrM/2b	0.29	2.22	406	0.24	4.0
	SrFeO _{3-x}	-0.07	–	–	0.28	0.3
	α-Fe ₂ O ₃	0.38	-0.21	514	0.24	29.4

IS, QS, H_{eff}, Г и S – изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, эффективное магнитное поле на ядрах Fe⁵⁷, ширина линии и относительный вклад подспектра, соответственно.

Присутствие α-Fe₂O₃ приводит к уменьшению коэрцитивной силы с 469.5 кА/м в порошке SrM-7 до 405.8 кА/м и 389.9 кА/м в SrM-9 и SrM-11, соответственно. Заметно также падение намагниченности в образцах, богатых гематитом. При этом SrM-9 имеет более низкие магнитные параметры, чем SrM-11, хотя кажется, что SrM-11 должен содержать меньше гексаферрита и больше гематита. Однако, по результату количественного анализа, образец SrM-9 характеризуется наименьшей концентрацией гексаферрита (рис. 16), что согласуется с магнитными измерениями. Причина этого эффекта неясна, но ее можно объяснить образованием SrCO₃. Наиболее интенсивный рентгеновский пик SrCO₃ наблюдается в SrM-9, можно предположить, что там также находится наибольшее количество SrCO₃. Поскольку ионы стронция связаны в карбонате, они не участвуют в образовании гексаферрита. Таким образом, эффективное соотношение Fe/Sr становится больше расчетного и, как следствие, увеличивается избыток α-Fe₂O₃.

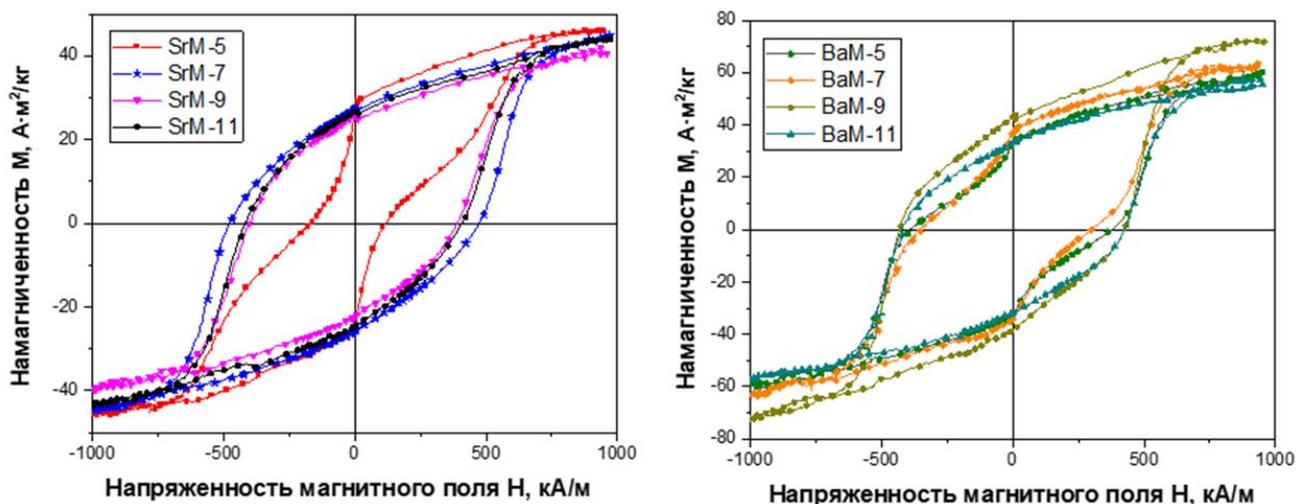


Рисунок 16 – Петли гистерезиса гексаферритов, синтезированных гидротермальным методом при различных соотношениях Fe/Sr и Fe/Ba

Особенности петель гистерезиса порошка BaM такие же, как и у SrM. Перетянутые петли наблюдаются в двухфазных образцах BaM-5 и BaM-7 (BaM и BaFe₂O₄). Для порошков, содержащих BaM и смесь BaM с гематитом, петли гистерезиса имеют нормальную форму. Изменение величины намагниченности коррелирует с содержанием BaM (рис. 17). Основное отличие магнитных свойств SrM и BaM состоит в том, что образец гексаферрита бария (BaM-9) достигает насыщения, близкого к теоретическому значению (72 А·м²/кг). Для лучшего образца SrM (SrM-7) максимальная достигнутая намагниченность составила 44 А·м²/кг и имеет тенденцию к дальнейшему увеличению. Это различие должно быть связано с более высоким полем анизотропии SrM по сравнению с BaM [25], вследствие чего поле насыщения у стронциевого феррита также должно быть больше.

Для улучшения магнитных характеристик образцов побочные фазы можно растворять в кислотах (например, в уксусной кислоте [130, 131]). Однако, учитывая сосуществование гексаферрита и гематита в пределах одной и той же частицы, растворение гематита может быть затруднено и неэффективно. Это отражает актуальность получения однофазных гексаферритов сразу после процесса синтеза и повышает ценность полученных результатов.

На рисунке 18 представлены микрофотографии частиц образца BaM-9 после обработки в 10% растворе хлороводорода. Как видно, размеры и форма частиц после отжига заметно отличаются от изначальных. Частицы представляют собой диски/пластинки с соотношением диаметра к толщине от 2 до 3. Большая часть пластинок лежит на торце, в связи с чем на изображении имеет вид искаженных прямоугольников.

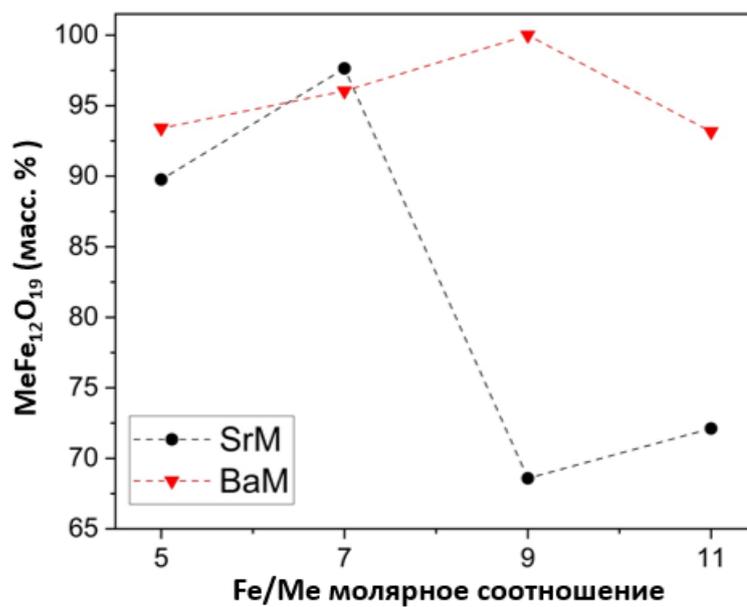


Рисунок 17 – Массовая доля гексаферрита в зависимости от соотношения Fe/Me, рассчитанная по данным МС

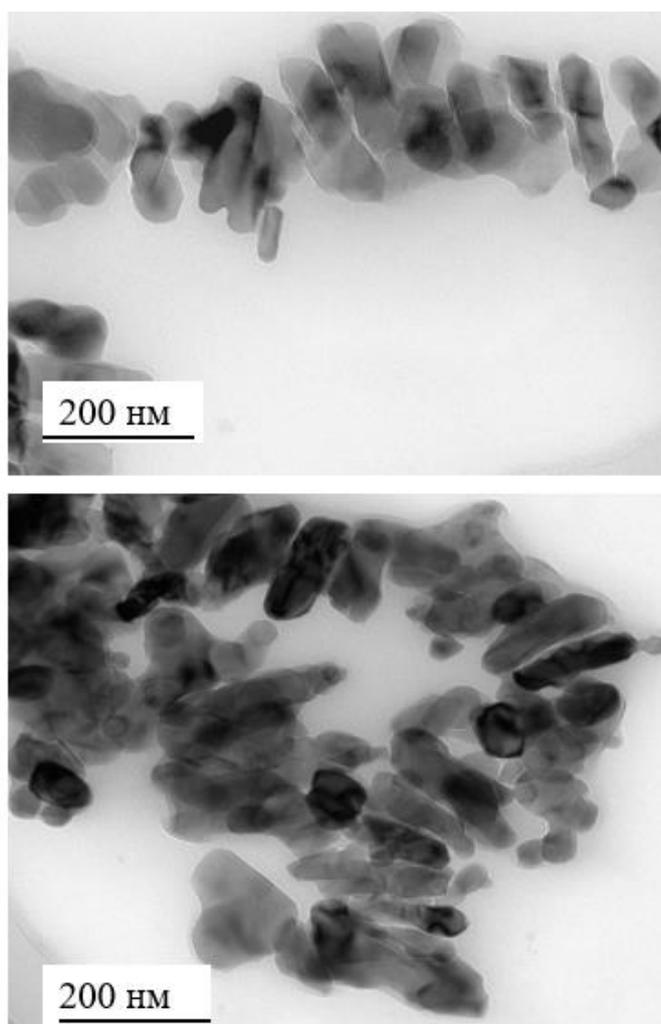


Рисунок 18 – Снимки полученных частиц феррита бария на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ)

Поскольку наибольший выход гексаферрита достигается при соотношениях $Fe/Ba = 9$ и $Fe/Sr = 7$, которые можно назвать оптимальными. Эти соотношения будут использованы в дальнейших экспериментах.

2.2 Исследование эффекта температуры и времени гидротермального синтеза на фазовый состав получаемых порошков

Одним из основных достоинств гидротермального синтеза является возможность получать гексаферрит при относительно низких температурах. Наличие операции высокотемпературной обработки лишает метод его преимущества. В связи с этим были предприняты попытки изменить условия синтеза таким образом, чтобы получать феррит непосредственно после гидротермальной обработки. В частности, были увеличены температура и время процесса, что, согласно литературе, должно способствовать образованию гексаферрита.

Процедура синтеза соответствует описанной ранее в разделе 2.1 за исключением того, что температура синтеза в данном эксперименте составляла 180, 200 или 230 °С. Для гексаферрита бария и стронция использовались оптимальные соотношения Fe/Ba и Fe/Sr , равные 9 и 7, соответственно. Также, для наибольшей температуры (230 °С) менялось время процесса, которое составляло 4, 8 и 12 ч.

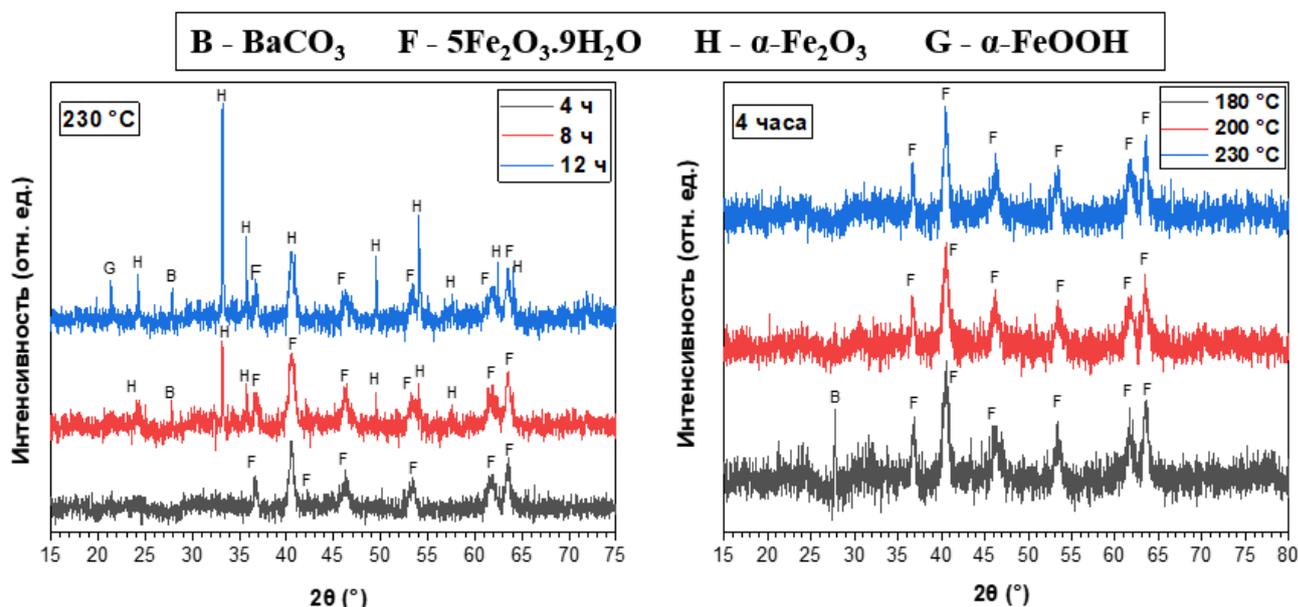


Рисунок 19 – Рентгеновские дифрактограммы порошков гексаферрита бария, полученных гидротермальным синтезом при различных температурах и времени

S - SrCO₃ F - 5Fe₂O₃·9H₂O H - α-Fe₂O₃ G - α-FeOOH

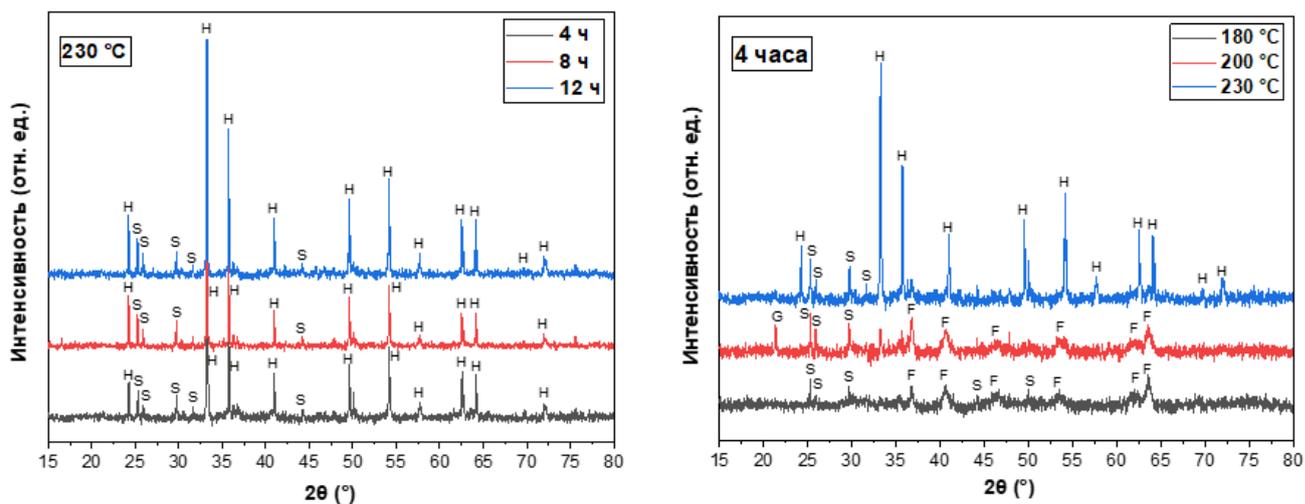


Рисунок 20 – Рентгеновские дифрактограммы порошков гексаферрита стронция, полученных гидротермальным синтезом при различных температурах и времени

На рисунке 19 представлены результаты фазового анализа порошков, полученных при синтезе гексаферрита бария. Как можно заметить, температура практически не оказала никакого эффекта на фазовый состав образцов, за исключением разного количества карбоната бария, что, все же, не представляется существенным. С другой стороны, длительность процесса влияет на образование в системе тех или иных фаз гораздо сильнее. Так, при увеличении времени синтеза на 4 ч (при температуре 230 °C) помимо ферригидрита в образце появляется гематит, количество которого существенно возрастает с дальнейшим увеличением времени до 12 ч. Кроме того, при наибольшем времени синтеза также образуется гетит (α-FeOOH).

В случае образцов, полученных при синтезе гексаферрита стронция, ситуация обратная: температура существенно влияет на фазовый состав полученных порошков, в то время как длительность процесса – нет (рис. 20). Так, при 200 °C в образце появляется гетит, а рефлексы карбоната стронция становятся более выраженными. При 230 °C образец полностью состоит из гематита и карбоната стронция. С увеличением времени процесса изменений в фазовом составе порошков не наблюдается. Похоже, это связано с высокой термодинамической стабильностью гематита, который, полностью сформировавшись за 4 часа, не испытывает никаких дальнейших превращений за дополнительные 8 часов.

Так или иначе, повышение температуры и времени процесса до 230 °C и 12 ч не привело к образованию ни гексаферрита бария, ни гексаферрита стронция. Поскольку температура и время процесса все же оказывают некоторый эффект на фазовый состав получаемых порошков, можно предположить, что для получения гексаферрита нужно увеличить эти параметры еще

больше. Однако, даже представленные условия оказывают негативное воздействие на используемое оборудование, а именно тетрафторэтиленовый или полифениленовый стаканы автоклава. В связи с этим дальнейшее повышение температуры и времени является нежелательным. Поскольку гексаферрит так и не был получен, в дальнейших экспериментах применялись наиболее «мягкие» условия гидротермальной обработки (180 °С, 4 ч) и последующий высокотемпературный отжиг порошков.

2.3 Выводы к главе 2

1. Показано, что гидротермальная обработка растворов солей бария\стронция и железа в щелочной среде при 180 °С в течение 4 ч приводит к образованию ферригидрита. При этом высокотемпературный отжиг при 900 °С в течение 1 ч позволяет преобразовать полученный ферригидрит в субмикронные частицы гексаферрита.
2. Установлены оптимальные соотношения Fe/Ba=9 и Fe/Sr=7, которые необходимо использовать при гидротермальном синтезе гексаферритов для максимального выхода BaFe₁₂O₁₉ и SrFe₁₂O₁₉. При меньших соотношениях в образцах присутствуют богатые барием/стронцием фазы BaFe₂O₄/SrFeO₃, а при больших – α-Fe₂O₃, что снижает магнитные характеристики получаемого материала.
3. Обнаружено, что рост температуры гидротермальной обработки до 230 °С и увеличение длительности процесса до 12 ч не приводят к формированию в реакторе гексаферритов бария или стронция, хотя оказывают влияние на фазовый состав получаемых порошков, вызывая образование α-Fe₂O₃ и α-FeOOH.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗАМЕЩЕННОГО ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

В последние годы интерес к исследованию гексагональных ферритов значительно усилился в связи с перспективой использовать материалы на их основе в устройствах коммуникации нового поколения. Особое внимание уделяется исследованию корреляции между химическим составом и свойствами гексаферритов [132-137]. Так, большое число работ посвящено изучению ферритов, в которых часть железа замещается на другие трехвалентные ионы, такие как Al^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , или комбинацию двухвалентных и четырехвалентных ионов (Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+}). Во-первых, введение чужеродных катионов оказывает влияние на кинетику зарождения и роста феррита, что приводит к соответствующим изменениям в микроструктуре [138, 78]. Во-вторых, замещения вызывают изменения межатомных расстояний, влияя на расстояния и углы обменных связей Fe-O-Fe, а следовательно, и на магнитные свойства ферритов [139, 140]. Более того, в тех случаях, когда ионы железа замещаются немагнитными катионами, сверхобменные связи разрушаются. Учитывая, что гексаферриты являются ферримагнетиками, нарушение связей может приводить как к увеличению, так и к уменьшению намагниченности [141-144]. Это определяется тем, как замещающие ионы изменяют соотношение ионов железа в позициях со спином вверх ($12k$, $2a$, $2b$) и позициях со спином вниз ($4f_1$ и $4f_2$). Замещающие катионы могут как равновероятно распределяться по всем подрешеткам, так и проявлять предпочтения к определенным положениям, что зависит от их размера и электронной структуры [145]. Информация о распределении катионов по подрешеткам не только облегчает интерпретацию наблюдаемых магнитных характеристик в замещенных ферритах, но также потенциально может помочь в разработке материалов с заранее заданными свойствами.

Помимо особенностей непосредственно замещающих катионов на их распределение по подрешеткам влияет метод синтеза. Так, достаточно подробно изучены эффекты различных замещений на свойства ферритов, полученных по стандартной керамической технологии или золь-гель методом. Гидротермальный синтез ферритов не так распространен в принципе, так что работ по изучению влияния замещений на свойства таких ферритов очень мало, в связи с чем подобные исследования были проведены в данной работе.

3.1 Синтез и исследование $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$

В данной работе одним из замещающих железо элементов выбран никель. Одна из причин такого выбора – относительно небольшое число работ по ферритам такого состава. Обычно Ni-замещенные гексаферриты получают стандартной керамической технологией или

различными модификациями золь-гель метода [146-149]. Гидротермальный синтез ранее не использовался для получения ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$, так что такой эксперимент можно считать уникальным, а полученные результаты – новыми.

Замещение Fe^{3+} на Ni^{2+} возможно благодаря схожести их ионных радиусов и электронных конфигураций [150]. Тем не менее, замена трехвалентного иона двухвалентным создает зарядовый дисбаланс, вызывающий необходимость активации компенсационных механизмов. Обычно зарядовый баланс восстанавливается за счет введения четырехвалентных катионов [151]. Однако существуют примеры успешного синтеза ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$, в которых зарядовая компенсация осуществляется за счет создания кислородных вакансий [146]. Кроме того, в большей части литературы по $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ отсутствует информация о распределении Ni по подрешеткам гексаферрита. Однако, даже в тех случаях, когда такие данные приводятся, они часто основаны на косвенных выводах из результатов магнитных измерений. В представленном исследовании использовалась мессбауэровская спектроскопия – мощный аналитический инструмент для изучения катионного распределения в ферритах.

Синтез гексаферритов, замещенных никелем

Порошки $\text{BaNi}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x = 0.0; 0.1; 0.3; 0.5$) были получены методом гидротермального синтеза по процедуре, основанной на описанном в Главе 2 процессе. Отличие заключалось в том, что в исходный раствор солей добавлялся нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Также, раствор готовили из расчета, что в конечном объеме (80 мл) концентрация ионов ($\text{Fe}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$) составит 0.25 М, соотношение $(\text{Fe}^{3+} + \text{Ni}^{2+})/\text{Ba}^{2+}$ будет равно 9, а соотношение $\text{OH}^- : \text{NO}_3^-$ составит 2.5.

Результаты исследования образцов

Дифрактограммы полученных образцов представлены на рис. 21. Результаты их обработки методом Ритвельда представлены в табл. 7.

Гексаферрит М-типа является основной фазой в полученных образцах, однако на дифрактограммах Ni-замещенных ферритов можно было наблюдать некоторые следы BaFe_2O_4 (рис. 21). Этот факт можно объяснить следующим образом. Известно, что «мокрый» синтез гексаферрита бария не проводят при стехиометрических соотношениях Fe/Ba [107]. Это обусловлено более высокой растворимостью $\text{Ba}(\text{OH})_2$ по сравнению с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [152], что приводит к переходу ионов бария из твердого осадка обратно в раствор. Обычно эту проблему устраняют увеличением концентрации бария [57]. В то же время избыточное количество Ba^{2+} приводит к образованию BaFe_2O_4 , поэтому исследователи используют некоторые оптимальные соотношения Fe/Ba [106]. Как показано в предыдущей главе, в данной работе оптимальное значение соотношения Fe/Ba составляет 9 [153], но в эксперименте с $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ оно было

заменено на $(\text{Fe}+\text{Ni})/\text{Ba} = 9$. Очевидно, Ni^{2+} ведет себя не так, как Fe^{3+} ; в пример можно привести различные константы растворимости $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [152]. Это может привести к снижению эффективного соотношения $(\text{Fe}+\text{Ni})/\text{Ba}$ и его отклонению от оптимального значения, в результате чего появляется небольшой избыток бария и образуется BaFe_2O_4 .

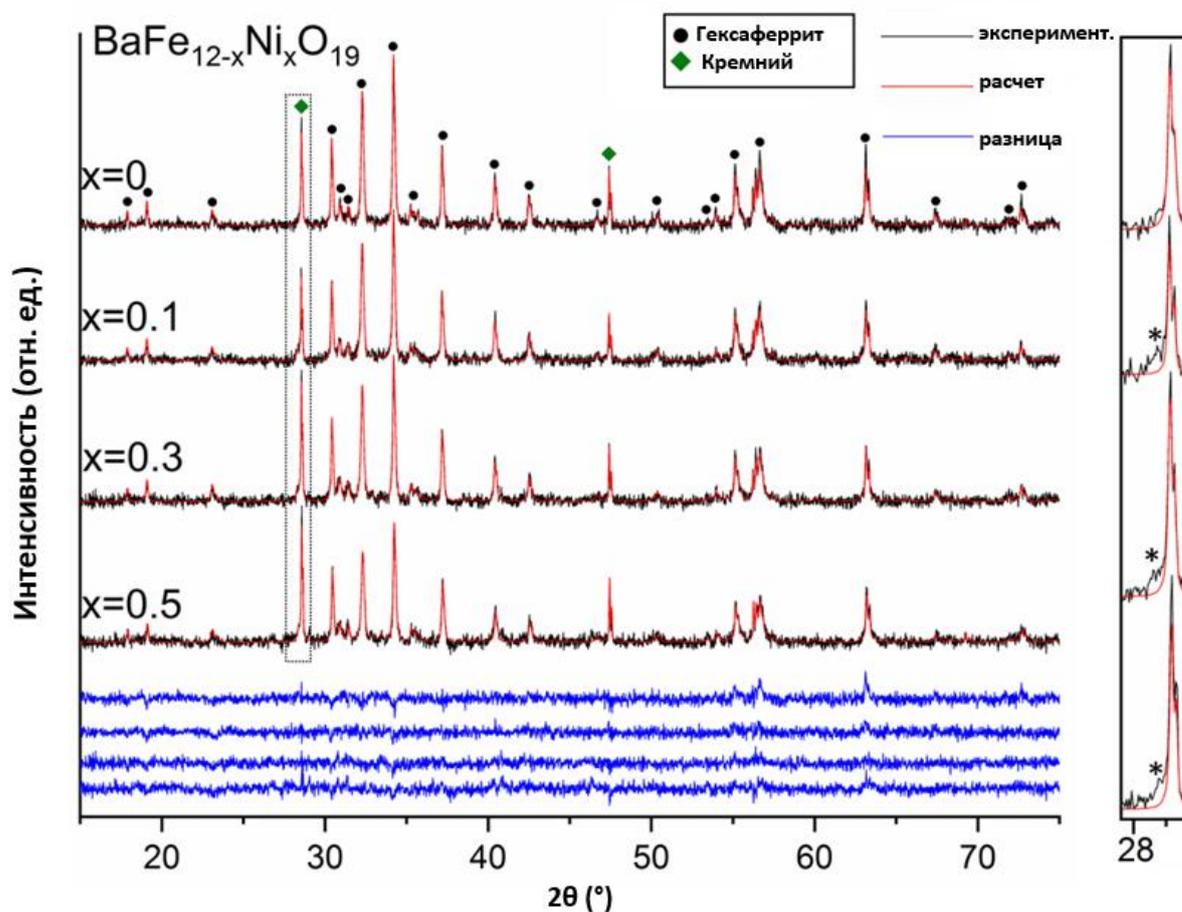


Рисунок 21 – Дифрактограммы $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$. Звездочкой обозначен возможный пик BaFe_2O_4

Таблица 7. Результаты анализа дифрактограмм $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$

Содержание Ni, формульные единицы	0	0.1	0.3	0.5
R_{wp} , %	2.01	1.95	1.85	2.05
R_{exp} , %	1.73	1.78	1.72	1.76
χ^2	1.35	1.2	1.16	1.36
a , Å	5.893	5.891	5.891	5.890
c , Å	23.208	23.209	23.211	23.210
V , Å ³	697.957	697.513	697.573	697.306
Средний размер кристаллитов [001], нм	61	52	53	50
Средний размер кристаллитов [100], нм	97	91	95	87

Рассчитанный по дифрактограммам объем решетки гексаферрита уменьшался с увеличением концентрации Ni^{2+} . Это указывает на вхождение никеля в решетку. Однако радиус Ni^{2+} больше, чем у Fe^{3+} [154], поэтому ожидалось, что при таких замещениях объем решетки увеличится. По-видимому, это противоречие вызвано образованием анионных вакансий при замещении Fe^{3+} на Ni^{2+} . Действительно, при алиовалентных замещениях должен быть задействован некоторый механизм компенсации заряда, например, образование кислородных вакансий, которое и может приводить к уменьшению решетки [145, 146]. С другой стороны, возможно также окисление никеля до Ni^{3+} , который имеет меньший радиус, чем Fe^{3+} .

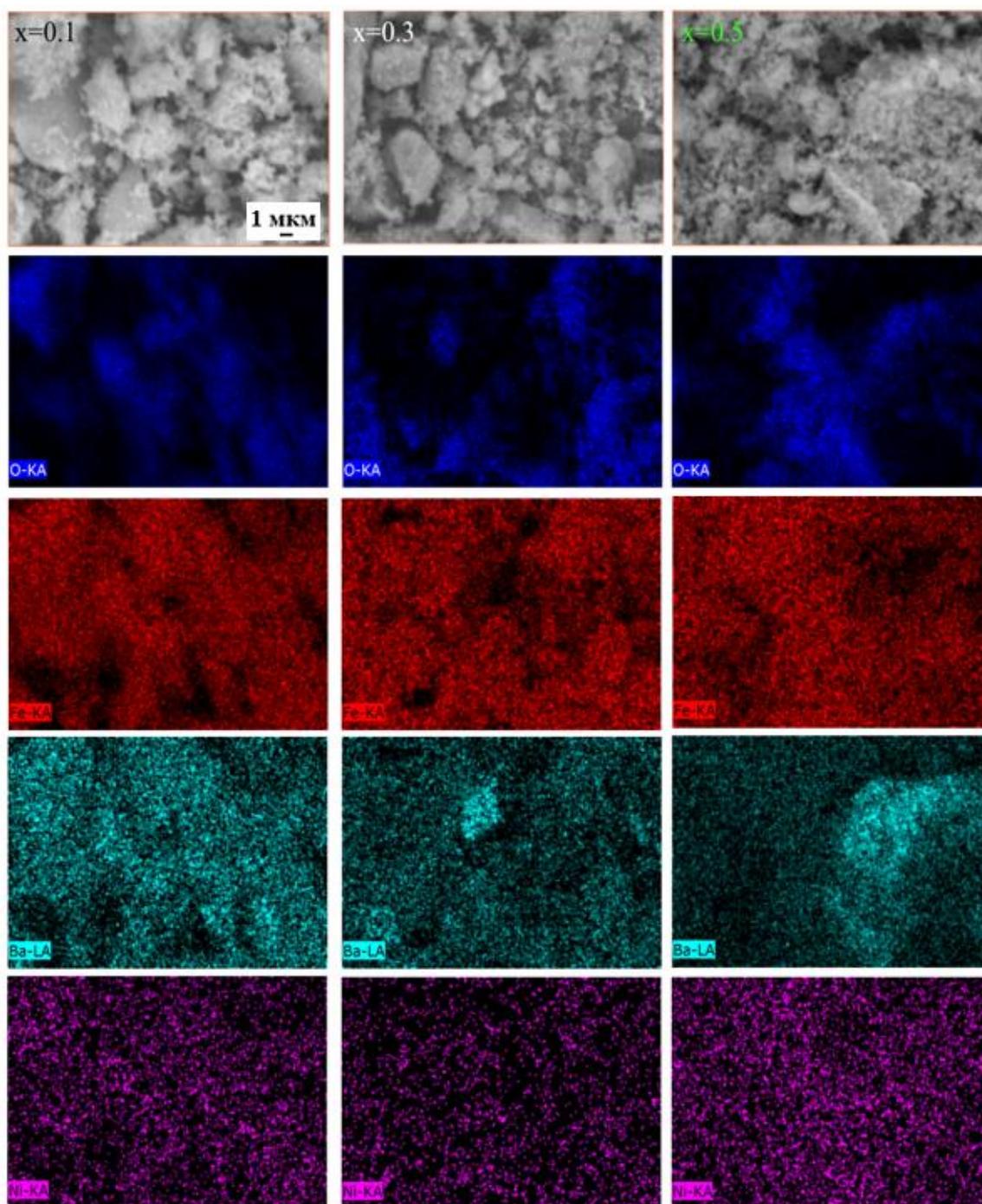


Рисунок 22 – Элементные карты образцов $BaFe_{12-x}Ni_xO_{19}$

Данные энергодисперсионного анализа хорошо согласуются с приведенными выше рассуждениями. Во-первых, элементное картирование показывает, что в образцах $BaFe_{12-x}Ni_xO_{19}$ никель распределен однородно, то есть он не образует самостоятельных фаз, а входит в решетку гексаферрита (рис. 22). Во-вторых, существуют области с высокими концентрациями Ba, совпадающие с областями низкой концентрации Fe (рис. 22). Такое неоднородное распределение, по-видимому, связано с наличием $BaFe_2O_4$, обнаруженным методом рентгенофазового анализа. Ожидаемое количество никеля в образцах невелико и близко к порогу чувствительности спектрометра, особенно в случае $BaFe_{11.9}Ni_{0.1}O_{19}$. Однако при правильном масштабировании пики $Ni_{K\alpha-1}$ (7.478 кэВ)/ $Ni_{K\alpha-2}$ (7.461 кэВ) хорошо различимы (рис. 23). Более того, количественный анализ показывает, что наблюдаемые концентрации никеля в образцах очень близки к теоретическим (рис. 23).

Согласно анализу дифрактограмм размеры зерен феррита составляют менее 100 нм. С другой стороны, у такого метода определения достаточно большая погрешность. Наиболее достоверные данные о размерах зерен могут быть получены непосредственным наблюдением с помощью электронного микроскопа. Как видно из микрофотографий, количество зерен размером более 100 нм существенно (рис. 24). Тем не менее размеры зерен по-прежнему находятся в нанометровом масштабе (< 200 нм). Стоит отметить, что тенденции изменения размеров зерен с ростом концентрации никеля не наблюдается.

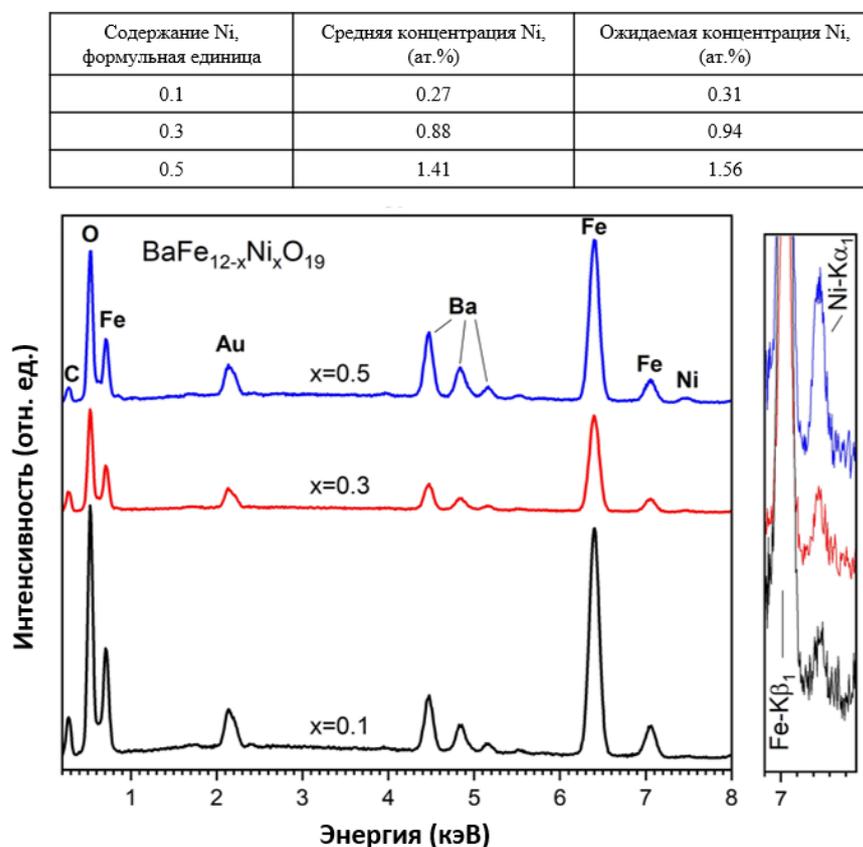


Рисунок 23 – Энергодисперсионные спектры образцов $BaFe_{12-x}Ni_xO_{19}$

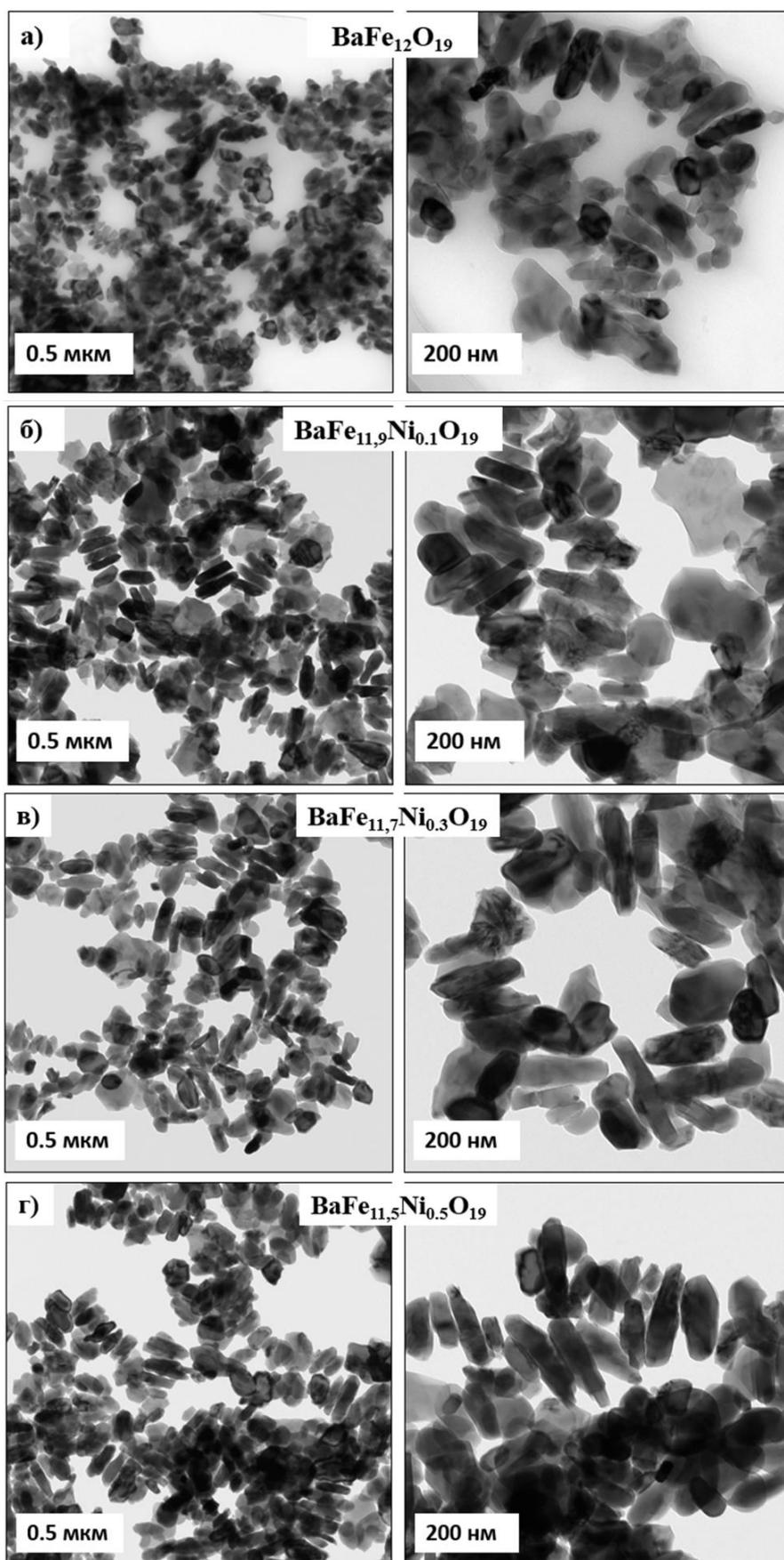


Рисунок 24 – ПЭМ-изображения образцов BaFe_{12-x}Ni_xO₁₉:

а) $x = 0$; б) $x = 0.1$; в) $x = 0.3$; г) $x = 0.5$

Результаты мессбауэровской спектроскопии хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа (рис. 25, табл. 8). Так, согласованность экспериментальных данных с модельными спектрами $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ заметно улучшается после добавления секстета BaFe_2O_4 с соответствующими параметрами [155]. Количество моноферрита бария невелико и положительно коррелирует с концентрацией никеля. Вклад фазы гексаферрита в мессбауэровские спектры образцов составляет более 97%.

Таблица 8. Мессбауэровские данные образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$.

x	Фаза/позиция	IS, мм/с	QS, мм/с	H_{eff} , кЭ	S, %	Γ , мм/с
0	4f ₂	0.39	0.19	511	15.6	0.25
	2a	0.33	0.02	506	6	0.21
	4f ₁	0.27	0.21	486	23.8	0.36
	12k	0.36	0.42	410	49.5	0.33
	2b	0.27	2.2	398	5.1	0.24
0.1	4f ₂	0.38	0.18	516	14.5	0.24
	2a	0.36	0.04	507	6.4	0.21
	4f ₁	0.27	0.22	490	21.6	0.33
	12k	0.36	0.42	415	46.8	0.32
	2b	0.28	2.2	402	4.9	0.26
	НЭП-1	0.42	0.23	442	3.6	0.48
	BaFe_2O_4	0.17	0.36	473	2.2	0.21
0.3	4f ₂	0.38	0.17	516	13.5	0.24
	2a	0.35	0.06	507	6.3	0.22
	4f ₁	0.27	0.21	490	18.8	0.31
	12k	0.36	0.41	416	44.5	0.24
	2b	0.28	2.22	402	4.4	0.24
	НЭП-1	0.39	0.06	445	9.9	0.65
	BaFe_2O_4	0.17	0.34	473	2.6	0.21
0.5	4f ₂	0.38	0.17	516	12.9	0.25
	2a	0.36	0.06	506	7	0.26
	4f ₁	0.27	0.2	489	16.9	0.31
	12k	0.36	0.4	415	42.5	0.34
	2b	0.28	2.2	403	3.8	0.24
	НЭП-1	0.37	0.14	437	5.9	0.38
	НЭП-2	0.39	0	458	8.1	0.55
	BaFe_2O_4	0.17	0.34	475	2.9	0.21

IS, QS, H_{eff} , Γ и S – изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, эффективное магнитное поле на ядрах Fe^{57} , ширина линии и относительный вклад подспектра, соответственно.

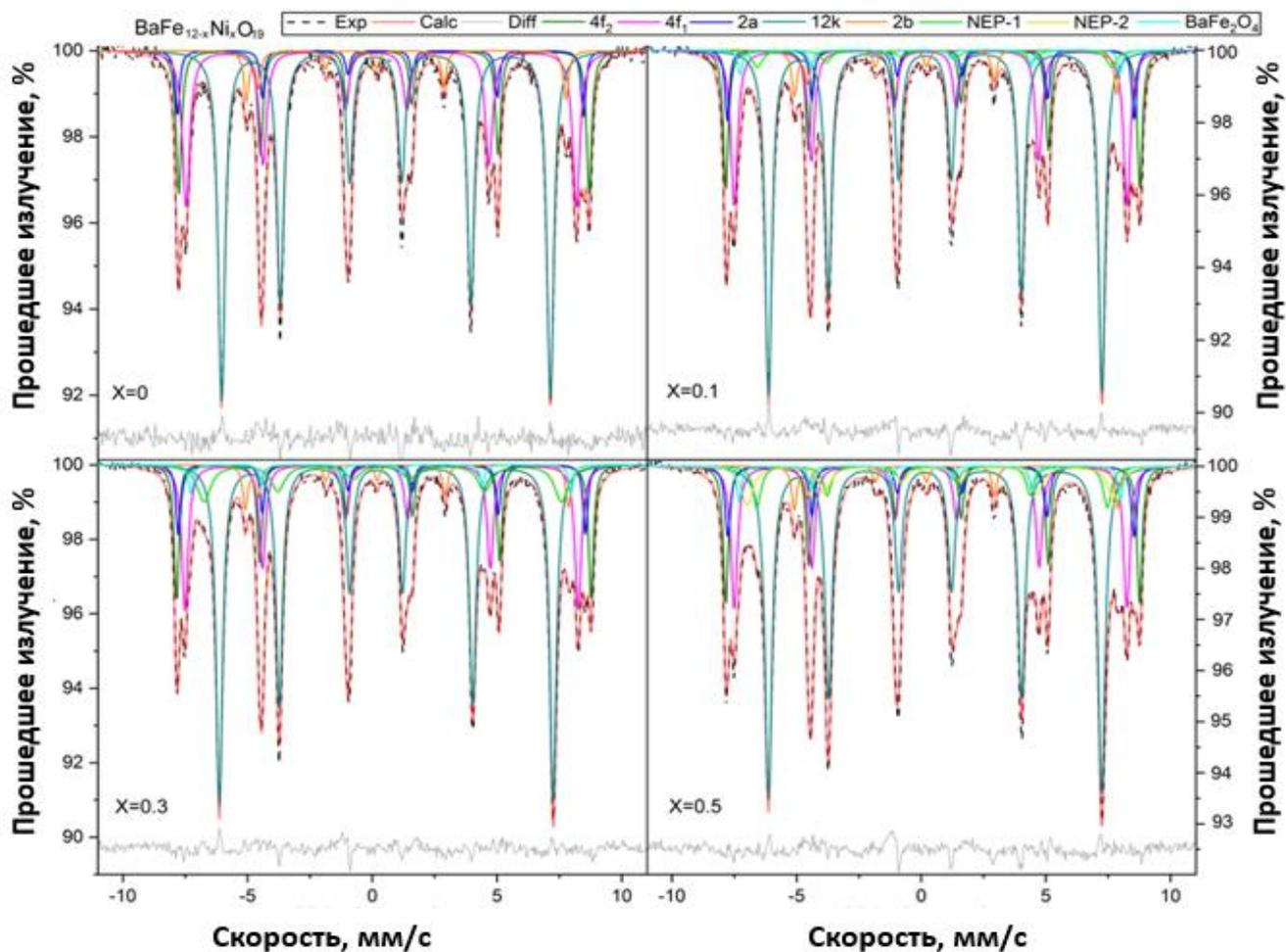


Рисунок 25 – Мессбауэровские спектры $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$

Помимо пяти стандартных секстетов гексаферрита бария в спектр введены несколько дополнительных компонент. Для образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0.1$ и 0.3 – один дополнительный секстет, а для образца с $x = 0.5$ – два. Как правило, дополнительные секстеты связаны с образованием неэквивалентных положений (НЭП) железа из-за наличия в локальном окружении катионов замещающего элемента [156]. Вообще, замещения влияют на мессбауэровские параметры окружающих ионов железа следующим образом. Во-первых, нарушаются суперобменные взаимодействия Fe-O-Fe и изменяется величина сверхтонкого поля на ядре (H_{eff}) [157]. Во-вторых, ионный радиус замещающего элемента отличается от такового у железа, что приводит к смещению окружающих ионов кислорода и, как следствие, влияет на значения изомерного сдвига (IS) и квадрупольного расщепления (QS) ближайшего ядра железа.

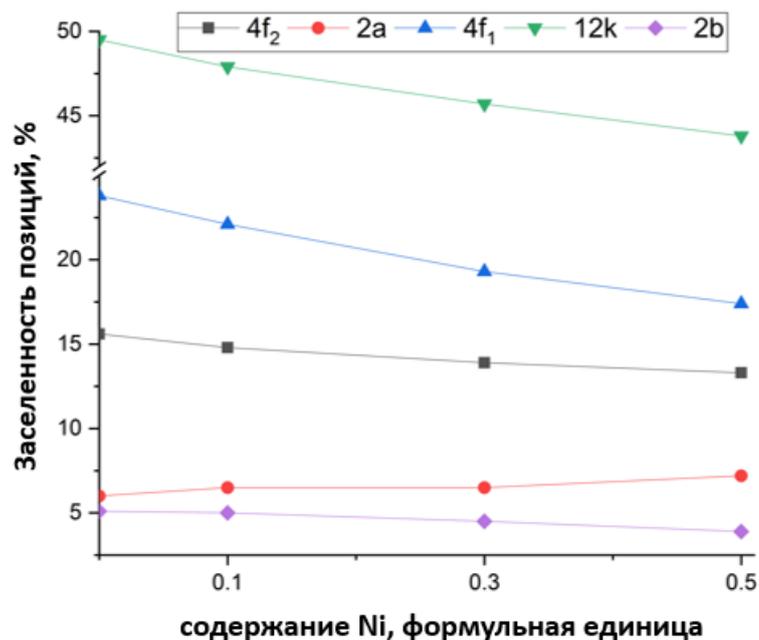


Рисунок 26 – Количество железа в основных структурных позициях $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$

Судя по заметному уменьшению площадей секстетов 12k или 4f₁ (рис. 26) вероятно, что эти позиции заняты никелем. Учитывая, что Ni^{2+} известен как ион с сильным предпочтением к октаэдрическому окружению [158], разумно предположить, что он замещает железо в положении 12k. Действительно, это предположение удобно для объяснения наблюдаемых особенностей мессбауэровских спектров, таких как потери площади секстетов 4f₁ и 4f₂. В гексаферрите суперобменные взаимодействия 4f₁-12k и 4f₂-12k очень сильны [159-161]. Таким образом, замена Fe^{3+} (12k) на Ni^{2+} с меньшим магнитным моментом сильно повлияет на магнитное поле на ядрах железа в позициях 4f₁ и 4f₂. Этот эффект должен привести к образованию дополнительных позиций 4f₁' и 4f₂' и появлению в спектрах соответствующих секстетов. Из-за близких сверхтонких параметров этих секстетов их разрешение затруднено. В результате в спектрах образцов с $x = 0.1$ и $x = 0.3$ наблюдается только один широкий секстет (НЭП). При увеличении x до 0.5 секстет НЭП распадается на два. Однако эти секстеты остаются широкими, что указывает на то, что они также представляют собой суперпозицию нескольких компонентов. Это возможно при большом разнообразии НЭП с близкими параметрами. Такое разнообразие обусловлено тем, что замена Fe^{3+} на Ni^{2+} сопровождается образованием кислородных вакансий, которые нарушают взаимодействие Fe-O-Fe и создают дополнительные НЭП.

Результаты магнитных измерений образцов согласуются с приведенными выше рассуждениями. Наблюдаемое уменьшение намагниченности насыщения с увеличением концентрации Ni указывает на то, что замещения происходят в позициях со спином вверх

(рис. 27). Кроме того, зависимость M_s от содержания Ni носит линейный характер (от $x = 0.1$ до $x = 0.5$), что также можно интерпретировать как то, что замещения реализуются преимущественно только в одном типе позиций. Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность также уменьшались с увеличением концентрации Ni. Эти параметры чувствительны к суперобменным взаимодействиям, которые становятся слабее по мере замены некоторого количества Fe^{3+} на Ni^{2+} с меньшим магнитным моментом. Кислородные вакансии также обрывают связи Fe-O-Fe и ослабляют суперобменные взаимодействия. Учитывая эти факторы, снижение H_c и M_r с ростом концентрации никеля понятно.

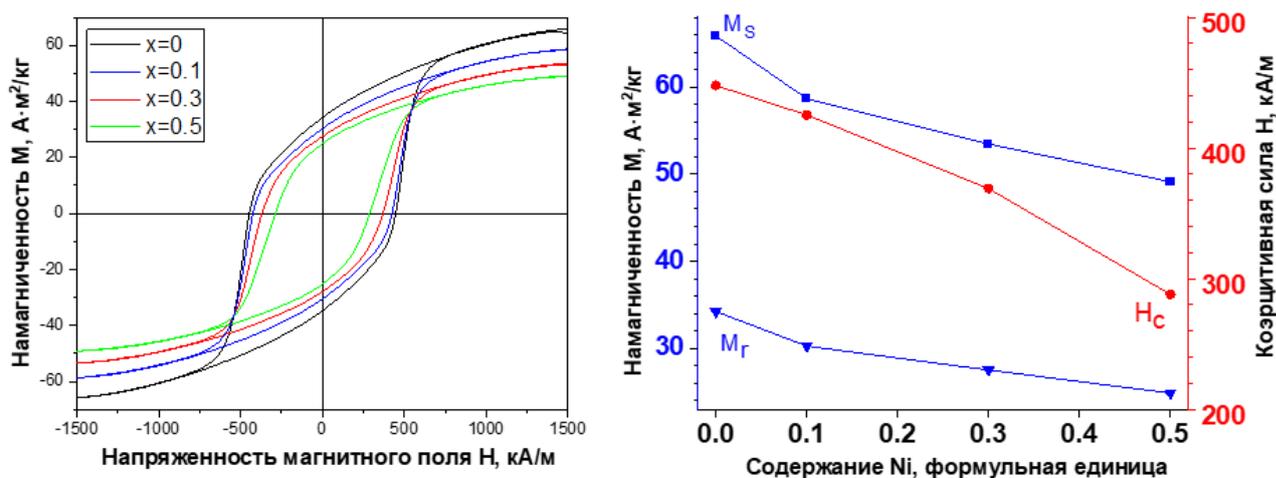


Рисунок 27 – Петли магнитного гистерезиса и магнитные параметры ферритов $BaFe_{12-x}Ni_xO_{19}$

Таблица 9. Магнитные параметры образцов $BaFe_{12-x}Ni_xO_{19}$

X	Намагниченность насыщения, $A \cdot m^2/kg$	Остаточная намагниченность, $A \cdot m^2/kg$	Коэрцитивная сила, кА/м
0	65.88	34.25	447.9
0.1	58.67	30.27	425.3
0.3	53.47	27.53	369
0.5	49.13	24.87	288

ИК-спектры полученных ферритов представлены на рис. 28, а их характеристические частоты представлены в таблице 10. Типичные полосы пропускания для гексаферрита бария M-типа 430-440, 535-546, 570-592 и 888-900 cm^{-1} [162-165,139]. Таким образом, полосы 538, 567 и 897 cm^{-1} были однозначно отнесены к гексаферриту бария. Согласно [164] пик около 505 cm^{-1} соответствует колебанию связи Fe-O в узле $4f_1$ решетки гексаферрита. Полоса 430-440 cm^{-1} на спектрах не наблюдалась, однако она может быть смещена до 415 cm^{-1} из-за наноструктурированного состояния феррита [163]. Пик вблизи 415 cm^{-1} наблюдался также на спектрах мелких частиц гексаферрита в работах [166] и [167]. Полосу 670 cm^{-1} можно наблюдать в спектрах $BaFe_{12-x}Ni_xO_{19}$. Этот пик может быть связан с колебаниями связей Ni-O,

так как соответствует одной из характеристических полос оксида никеля (678, 624 и 552 см^{-1} [168]). Полосу 770 см^{-1} можно отнести к BaFe_2O_4 [169]. Полоса на 858 см^{-1} вместе с широким дублетом на 1450 см^{-1} может быть связана с наличием примеси BaCO_3 [170]. Наконец, полосы на 1113, 1042 и 996 см^{-1} в спектре незамещенного гексаферрита могут быть связаны с примесью кремния [171], попавшей в образец при подготовке зонда для рентгеноструктурного анализа.

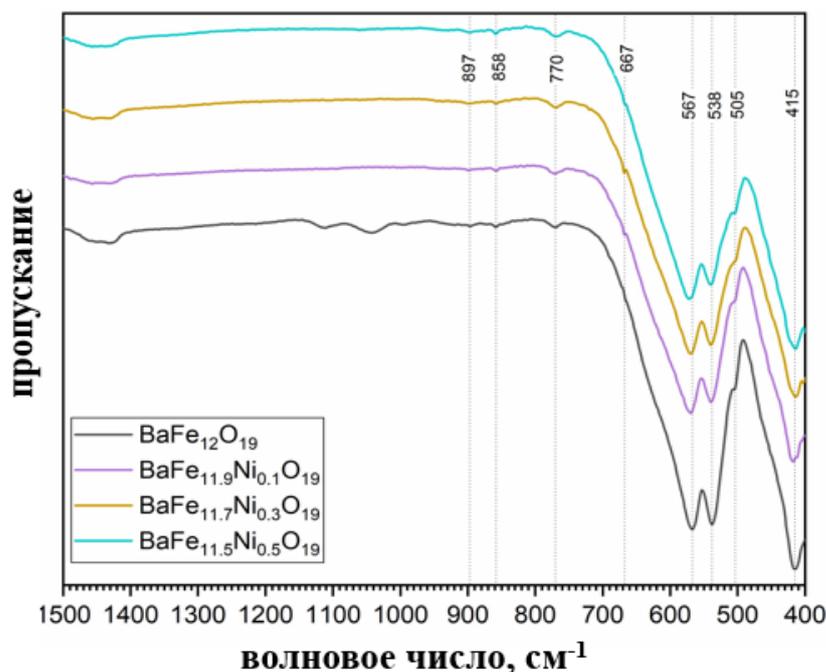


Рисунок 28 – ИК-спектр ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$

Таблица 10. Характеристические частоты ИК-спектров $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$

Содержание замещающего элемента, формульные единицы	Ni				Интерпретация
	0	0.1	0.3	0.5	
Волновое число, см^{-1}	415	418	414	414	Fe-O (гексаферрит)
	505	503	503	505	Fe-O (гексаферрит)
	538	539	539	540	Fe-O (гексаферрит)
	567	570	570	572	Fe-O (гексаферрит)
	-	667	668	667	Ni-O
	770	771	770	770	Ba-O (BaFe_2O_4)
	858	858	858	859	Карбонат
	897	899	899	896	Ba-O (гексаферрит)

3.2 Синтез и исследование $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

Кобальт – родственный железу и никелю элемент. В связи с этим наряду с замещениями никелем интересно исследовать влияние кобальта на свойства ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, полученных гидротермальным методом. Как и в случае с $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$, в литературе не удалось найти упоминаний о синтезе и исследовании кобальт-замещенных гексаферритов бария, полученных гидротермальным методом. Исследования ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$,

полученных по другим технологиям также немногочисленны. Это связано с тем, что заряды ионов железа (3+) и кобальта (2+) отличаются, так что для поддержания зарядового баланса вместе с кобальтом проводят замещения элементами с более высокой степенью окисления (Co-Ce [172], Co-Ti [173, 174], Co-Zr [175], Co-La [176], Co-Sn [177], Co-Mn-Sn [178]). Включение нескольких легирующих элементов усложняет определение распределения кобальта по подрешеткам феррита. Все же, некоторые исследования посвящены именно замещению железа на кобальт [179-182]. Однако в этих исследованиях не уделяется особого внимания определению положений, которые кобальт занимает в решетке. Поэтому гидротермальный синтез и изучение гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ можно считать интересной и новой темой исследования.

Синтез гексаферритов, замещенных кобальтом

Процедура получения порошков $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.0; 0.1; 0.3; 0.5$) полностью аналогична процессу синтеза $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$, за исключением того, что в раствор солей добавлялся не нитрат никеля, а нитрат кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Результаты исследования образцов

Дифрактограммы полученных порошков представлены на рисунке 29. Согласно полученным данным, все образцы представляют собой однофазные гексагональные ферриты М-типа. Результаты анализа методом Ритвельда представлены в табл. 11. Как видно, с увеличением концентрации кобальта параметры решетки гексаферрита изменяются, очевидно из-за замены ионов железа ионами кобальта. Поскольку радиус Co^{2+} больше, чем у Fe^{3+} [154], ожидалось обнаружить увеличение объема кристаллической решетки, но, согласно полученным данным, наблюдается обратная зависимость. Похоже, как и в случае с Ni-замещенными ферритами, уменьшение решетки связано с механизмами зарядовой компенсации, а именно образованием кислородных вакансий или превращениями Co^{2+} в Co^{3+} . Вероятно, уменьшение объема решетки за счет образования вакансий должно быть более заметным, чем за счет замены Fe^{3+} ($r = 0.645 \text{ \AA}$) на Co^{3+} ($r = 0.61 \text{ \AA}$). Тогда немонотонная зависимость объема решетки от концентрации кобальта ($V_{x=0} > V_{x=0.1} > V_{x=0.5} > V_{x=0.3}$) может быть объяснена так: 1) оба механизма действуют одновременно, но их вклад изменяется с концентрацией кобальта; 2) при концентрации кобальта выше $x = 0.3$ происходит смена одного механизма другим.

По данным рентгеновской дифракции, увеличение концентрации ионов кобальта приводит к уменьшению размеров образующихся частиц гексаферрита. Это подтверждается непосредственным наблюдением частиц в электронном микроскопе, хотя реальные размеры зерен заметно больше, чем рассчитанные (рис. 30). Это означает, что уширение рентгеновских

рефлексов скорее связано с увеличением дефектности [183], а не с изменением размера кристаллитов.

Энергодисперсионные спектры Со-замещенных ферритов представлены на рисунке 31. Пики кобальта видны только при определенном масштабировании (рис. 32). В спектрах образцов с $x = 0.3$ и $x = 0.5$ наблюдается слабый пик на 7.65 кэВ, соответствующий линии $K\beta_1$ кобальта. В этом случае также должен наблюдаться более интенсивный пик кобальта $K\alpha_1$. Действительно, видно, что для образцов с $x = 0.3$ и $x = 0.5$ пик железа $K\beta_1$ асимметричен. Его можно представить суперпозицией пиков кобальта ($K\alpha_1$) и железа ($K\beta_1$). В образце с $x = 0.1$ убедительных признаков присутствия кобальта не обнаружено. Это может быть связано как с малым количеством кобальта, так и с его отсутствием.

Таблица 11. Результаты анализа дифрактограмм $BaFe_{12-x}Co_xO_{19}$

Содержание Со, формульные единицы	0	0.1	0.3	0.5
R_{wp} , %	1.96	2.05	1.8	1.83
R_{exp} , %	1.73	1.77	1.74	1.76
χ^2	1.28	1.34	1.07	1.08
a , Å	5.894	5.892	5.886	5.887
c , Å	23.214	23.202	23.211	23.211
V , Å ³	698.374	697.539	696.39	696.626
Средний размер кристаллитов [001], нм	59.8	60.2	21.11	13.4
Средний размер кристаллитов [100], нм	100.2	105	73.2	54

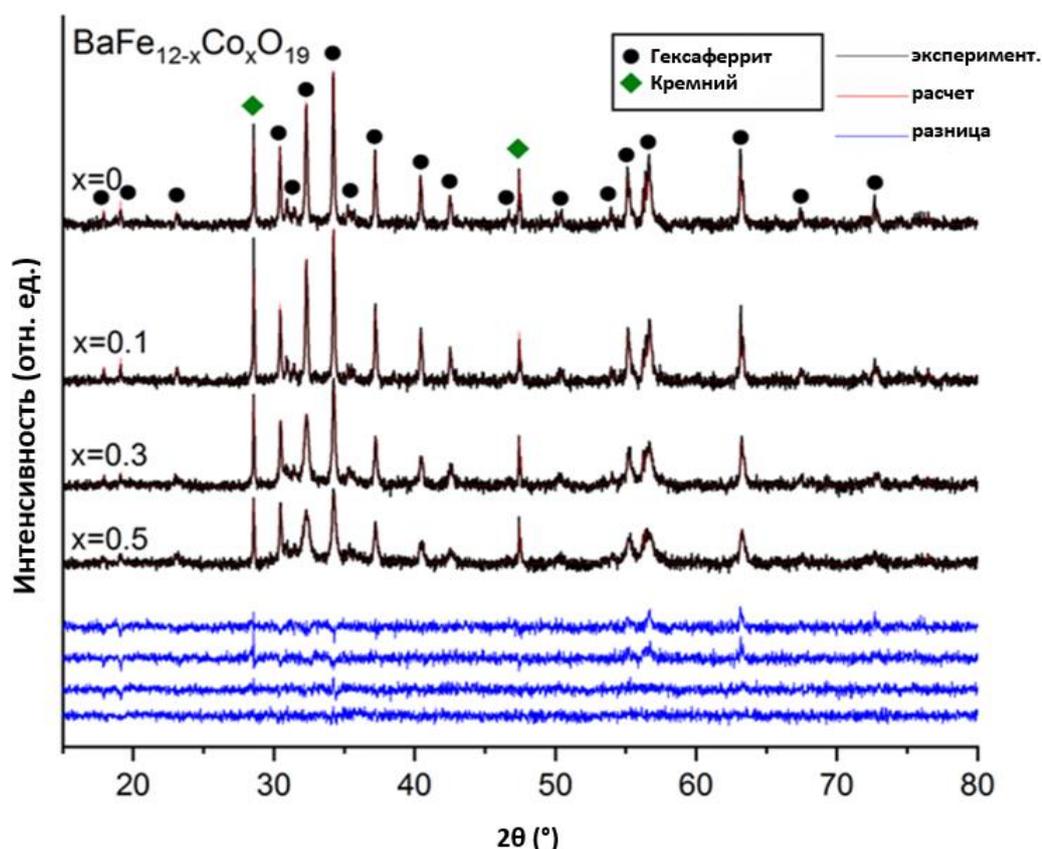


Рисунок 29 – Дифрактограммы гидротермально синтезированного $BaFe_{12-x}Co_xO_{19}$

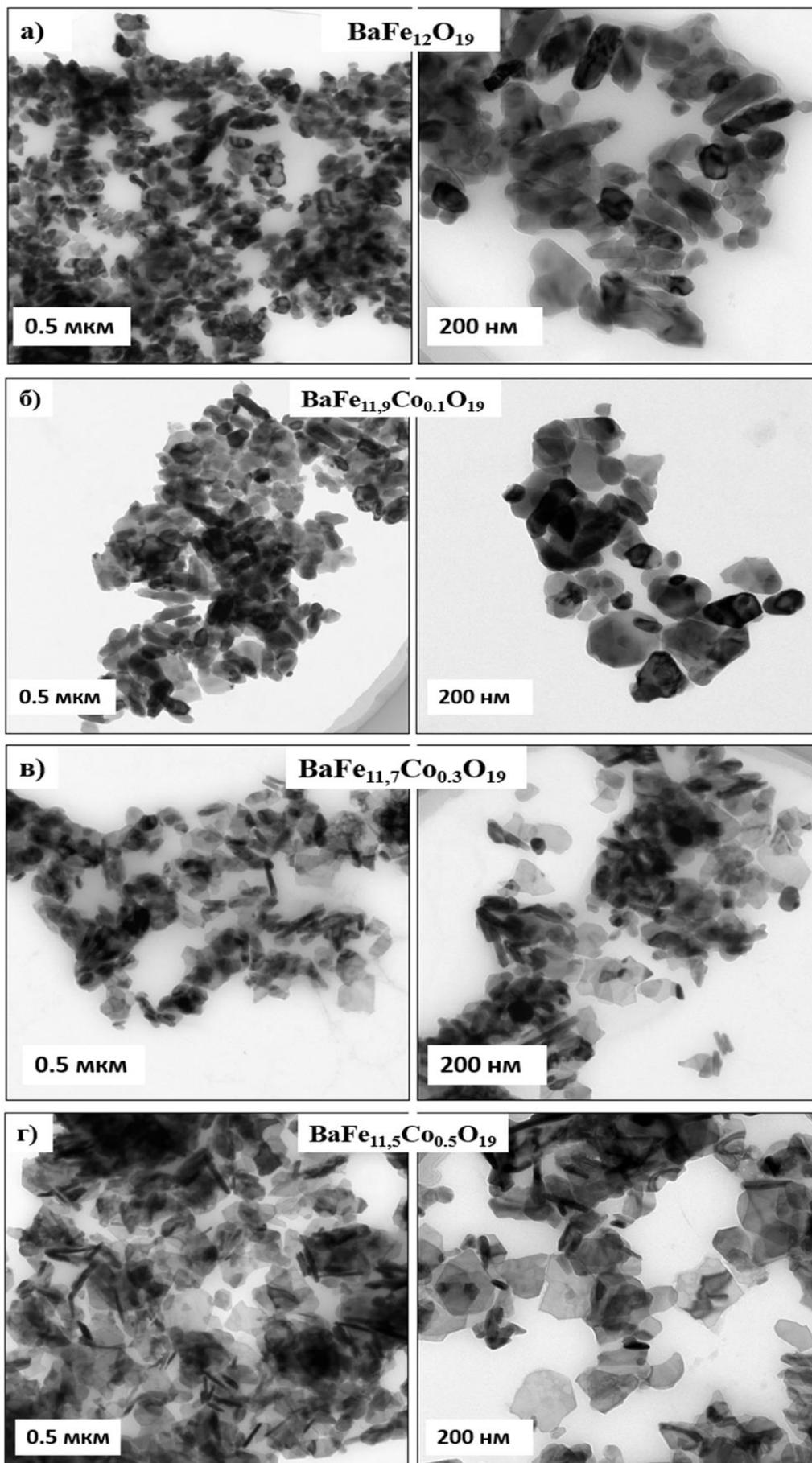


Рисунок 30 – ПЭМ-изображения образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$:
 а) $x = 0$; б) $x = 0.1$; в) $x = 0.3$; г) $x = 0.5$

Мессбауэровские спектры полученных образцов приведены на рисунке 33, а их параметры в таблице 12. Спектр порошка с $x = 0.1$ практически идентичен спектру незамещенного гексаферрита. Это может указывать на отсутствие кобальта в образце. При увеличении x до 0.3 и 0.5 мессбауэровские спектры образцов становятся более сложными. Для лучшей сходимости модели и экспериментальных данных были добавлены три дополнительных компонента, обозначенные как $12k^+$, $12k^-$ и НЭП (по аналогии с дополнительным секстетом в спектрах $BaFe_{12-x}Ni_xO_{19}$).

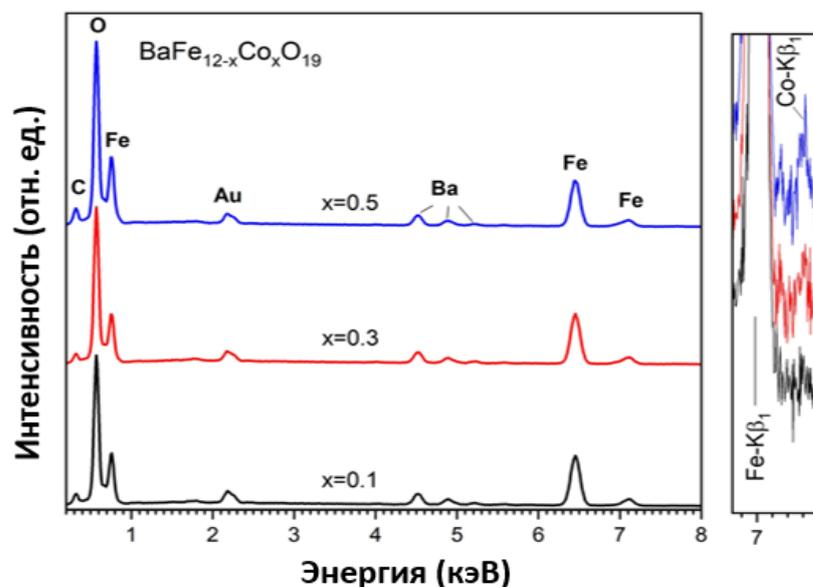


Рисунок 31 – Энергодисперсионные спектры образцов $BaFe_{12-x}Co_xO_{19}$

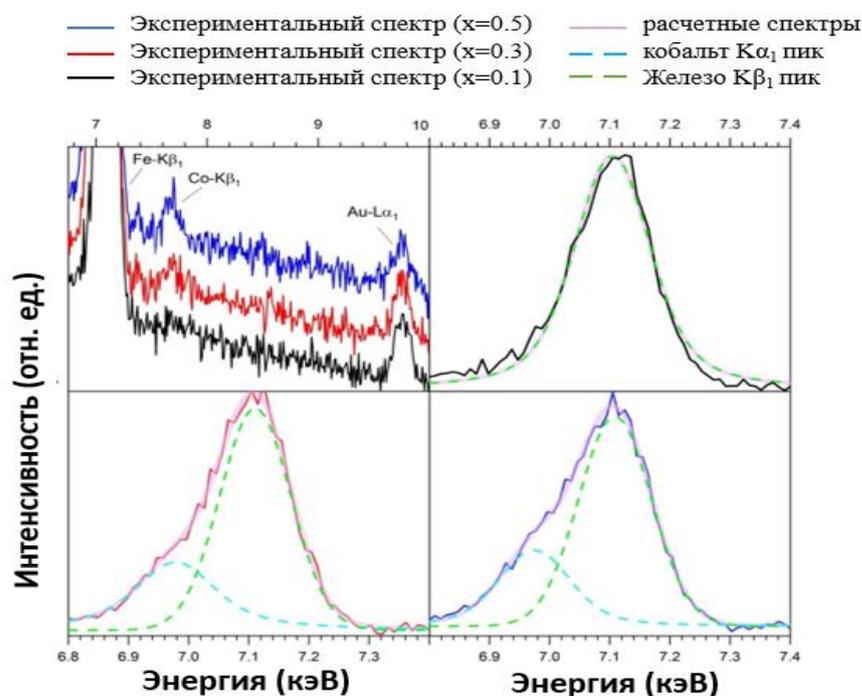


Рисунок 32 – Пики кобальта на энергодисперсионных спектрах $BaFe_{12-x}Co_xO_{19}$

На рис. 34 показано изменение площадей компонент спектров, соответствующих пяти основным кристаллографическим позициям железа в гексаферрите. Как видно, с увеличением концентрации кобальта площади всех компонентов уменьшаются. Наиболее существенно уменьшается площадь компоненты 12k. Видимо, имеет место разделение этой позиции на три неэквивалентных положения: 12k с обычным значением N_{eff} , 12k⁻ с пониженным значением N_{eff} и 12k⁺ с повышенным значением N_{eff} . Эти дополнительные секстеты отнесены к позиции 12k из-за сходства их параметров, в особенности магнитных полей на ядрах. Сумма этих компонентов составляет 50.9%, что на 1.4% больше, чем у компонента 12k в незамещенном образце. Однако, учитывая погрешность в 1%, этой разницей можно пренебречь. В общем, уменьшение площади основного секстета 12k связано с присутствием кобальта в локальном окружении и образовании неэквивалентных позиций. Наличие двух дополнительных неэквивалентных положений 12k указывает на то, что кобальт занимает несколько разных позиций, соседних с 12k. Кроме того, ширина линий секстетов 12k⁻ и 12k⁺ относительно велика. Это уширение может быть связано с наложением нескольких плохо разрешенных секстетов. В свою очередь, множественность неразрешенных компонент обусловлена сложным распределением кобальта, возможным наличием кислородных вакансий и сосуществованием Co^{2+} и Co^{3+} .

Среди других компонент секстет 4f₁ демонстрирует наиболее значительный дефицит площади. Однако затруднительно однозначно установить, чем это вызвано. Ион железа в позиции 4f₁ связан суперобменным взаимодействием с ионами в позициях 12k, 2a и 4f₁. Тогда, если кобальт занимает позицию 4f₁, должны образоваться неэквивалентные позиции 12k и 2a. В этом случае компоненту НЭП следует присвоить 2a. Однако тогда наблюдаемое уменьшение площадей компонент 4f₂ и 2b не может быть объяснено.

С другой стороны, компонента НЭП может быть проявлением неэквивалентных положений 4f₁. Тогда ее появление должно быть вызвано замещениями в 12k и/или 2a. Как показано выше, в 12k замещений нет. Остается предположить, что кобальт входит в позиции 2a. При этом непонятно почему площадь компоненты 2a практически не меняется с увеличением x от 0.3 до 0.5, тогда как площадь НЭП увеличивается, а 4f₁ – уменьшается.

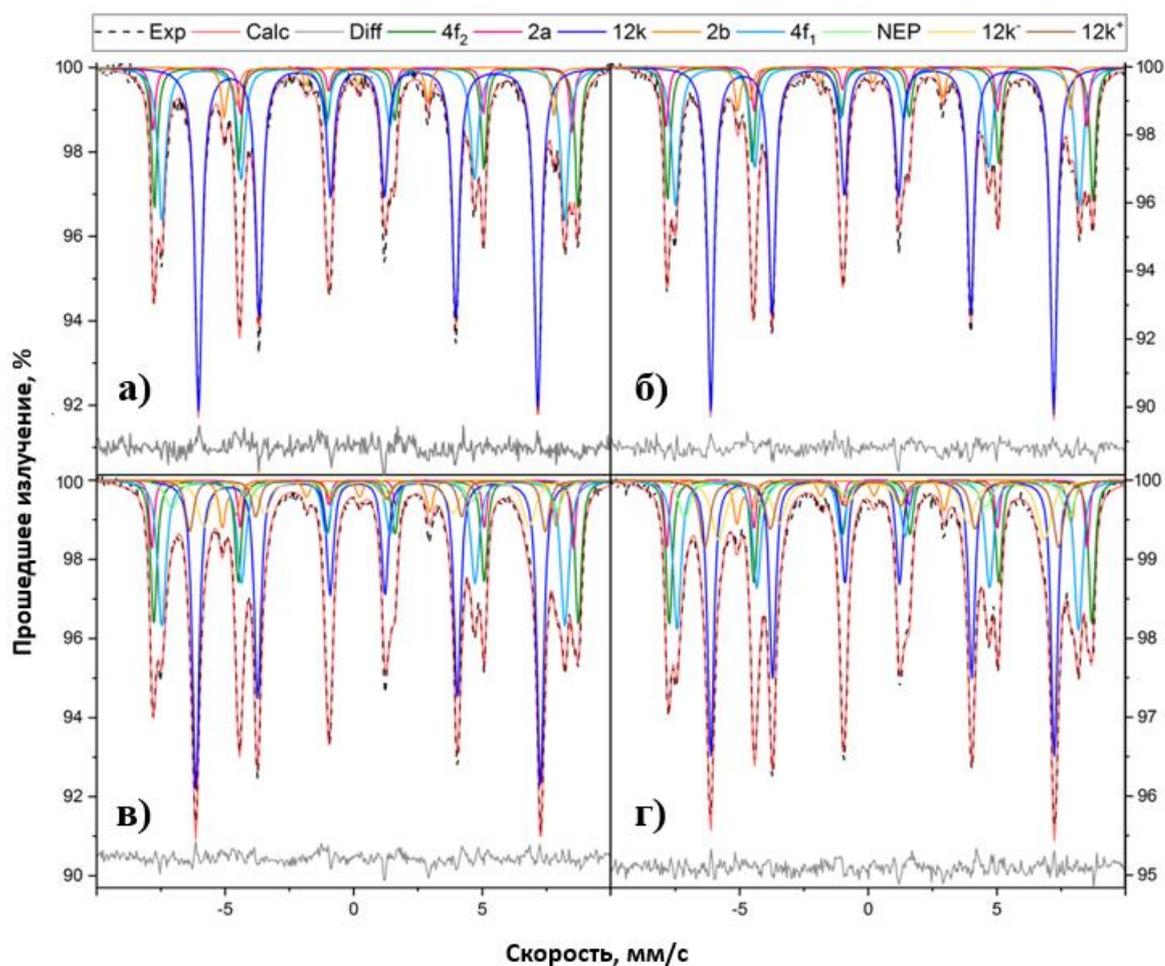


Рисунок 33 – Мессбауэровские спектры $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$: а) $x = 0$; б) $x = 0.1$; в) $x = 0.3$; г) $x = 0.5$

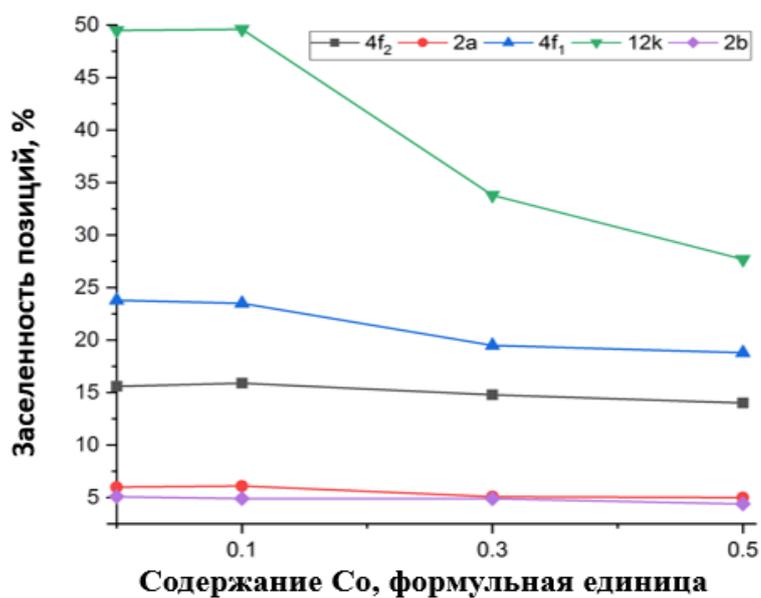


Рисунок 34 – Количество железа в основных структурных позициях $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

Таблица 12. Мессбауэровские параметры образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

x	Фаза/позиция	IS, мм/с	QS, мм/с	H_{eff} , кЭ	S, %	Γ , мм/с
0	4f ₂	0.39	0.19	511	15.6	0.25
	2a	0.33	0.02	506	6	0.21
	4f ₁	0.27	0.21	486	23.8	0.36
	12k	0.36	0.42	410	49.5	0.33
	2b	0.27	2.2	398	5.1	0.24
0.1	4f ₂	0.39	0.18	513	15.9	0.26
	2a	0.33	0.02	508	6.1	0.21
	4f ₁	0.27	0.22	487	23.5	0.33
	12k	0.36	0.42	414	49.6	0.31
	2b	0.29	2.2	401	4.9	0.25
0.3	4f ₂	0.39	0.19	513	14.8	0.29
	2a	0.34	0.01	509	5.1	0.21
	4f ₁	0.28	0.2	487	19.5	0.39
	12k	0.36	0.41	416	33.8	0.32
	2b	0.29	2.18	403	4.9	0.31
	НЭП	0.33	0.16	465	5.7	0.57
	12k ⁻	0.35	0.29	393	9.4	0.59
	12k ⁺	0.37	0.34	429	6.8	0.38
0.5	4f ₂	0.4	0.16	510	14	0.29
	2a	0.32	0.05	508	5	0.21
	4f ₁	0.28	0.18	485	18.8	0.43
	12k	0.35	0.4	415	27.7	0.3
	2b	0.29	2.2	403	4.4	0.31
	НЭП	0.29	0.08	464	6.9	0.56
	12k ⁻	0.36	0.32	394	12.7	0.65
	12k ⁺	0.35	0.35	427	10.5	0.47

IS, QS, H_{eff} , Γ и S – изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, эффективное магнитное поле на ядрах Fe^{57} , ширина линии и относительный вклад подспектра, соответственно.

Описанные выше противоречия можно разрешить, если предположить, что секстет НЭП представляет собой суперпозицию компонентов, соответствующих позициям 4f₂, 4f₁, и 2a, имеющим кобальт в локальном окружении. Этим объясняются различия параметров секстета НЭП (IS и QS) для разных спектров и одновременное уменьшение площадей основных компонентов 4f₂, 4f₁ и 2a. Также, с учетом дополнительных компонент, соотношения площадей секстетов различных позиций остаются близкими друг к другу. То есть, можно сделать вывод, что существуют неэквивалентные положения, соответствующие практически всем основным позициям. Отсюда следует, что кобальт не имеет выраженных предпочтений и распределяется по всем подрешеткам. Этот вывод согласуется с некоторыми литературными данными [184]. Также равновероятным распределением кобальта по подрешеткам, наряду с его низкой концентрацией, можно объяснить отсутствие дополнительных секстетов в спектре образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{19}$.

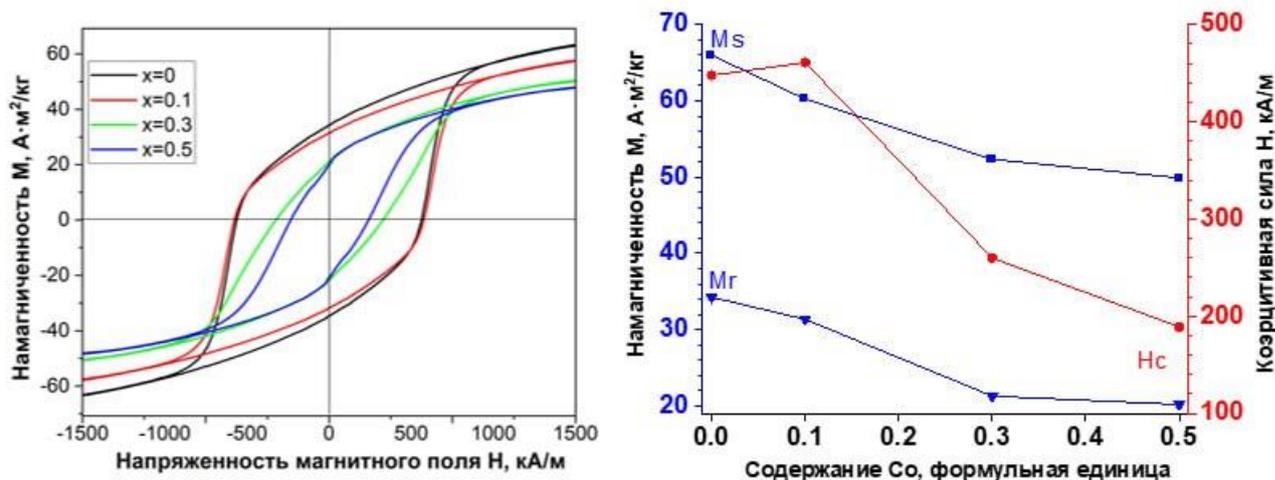


Рисунок 35 – Петли магнитного гистерезиса и магнитные параметры ферритов BaFe_{12-x}Co_xO₁₉

Таблица 13. Магнитные параметры образцов BaFe_{12-x}Co_xO₁₉

x	Намагниченность насыщения, А·м ² /кг	Остаточная намагниченность, А·м ² /кг	Коэрцитивная сила, кА/м
0	65.88	34.25	447.9
0.1	60.14	31.37	460.9
0.3	52.21	21.3	259.9
0.5	49.78	20.19	189.15

Результаты магнитных измерений полученных образцов представлены на рисунке 35 и в таблице 13. Как видно, намагниченность насыщения уменьшается с увеличением содержания кобальта в феррите. Этот факт согласуется с выводами об однородном распределении кобальта по магнитным подрешеткам. Следует отметить, что магнитные параметры образцов с $x = 0.1$ и $x = 0$ заметно различаются. Это свидетельствует в пользу наличия кобальта в образце BaFe_{11.9}Co_{0.1}O₁₉, несмотря на данные элементного анализа. В отличие от намагниченности, коэрцитивная сила ведет себя немонотонно. С одной стороны, введение менее магнитного иона кобальта, а также образование кислородных вакансий, индуцированное алиовалентными замещениями, ослабляет магнитные взаимодействия между атомами в решетке и снижает коэрцитивную силу. С другой стороны, из-за уменьшения объема решетки и, соответственно, расстояний между ионами железа магнитные взаимодействия могут усиливаться, а коэрцитивная сила возрастать. Возможно, в случае низких концентраций кобальта ($x = 0.1$) преобладающее влияние на значение коэрцитивной силы оказывает уменьшение объема решетки. Дальнейшее увеличение концентрации кобальта и, соответственно, кислородных вакансий существенно ослабляет магнитные взаимодействия и приводит к уменьшению коэрцитивной силы. Кроме того, по сравнению с BaFe_{12-x}Ni_xO₁₉, коэрцитивная сила ферритов BaFe_{12-x}Co_xO₁₉ снижается с ростом x гораздо более стремительно. Это можно объяснить тем, что наличие кобальта сильно влияет на морфологию частиц, а именно вызывает утоньшение ферритовых пластинок.

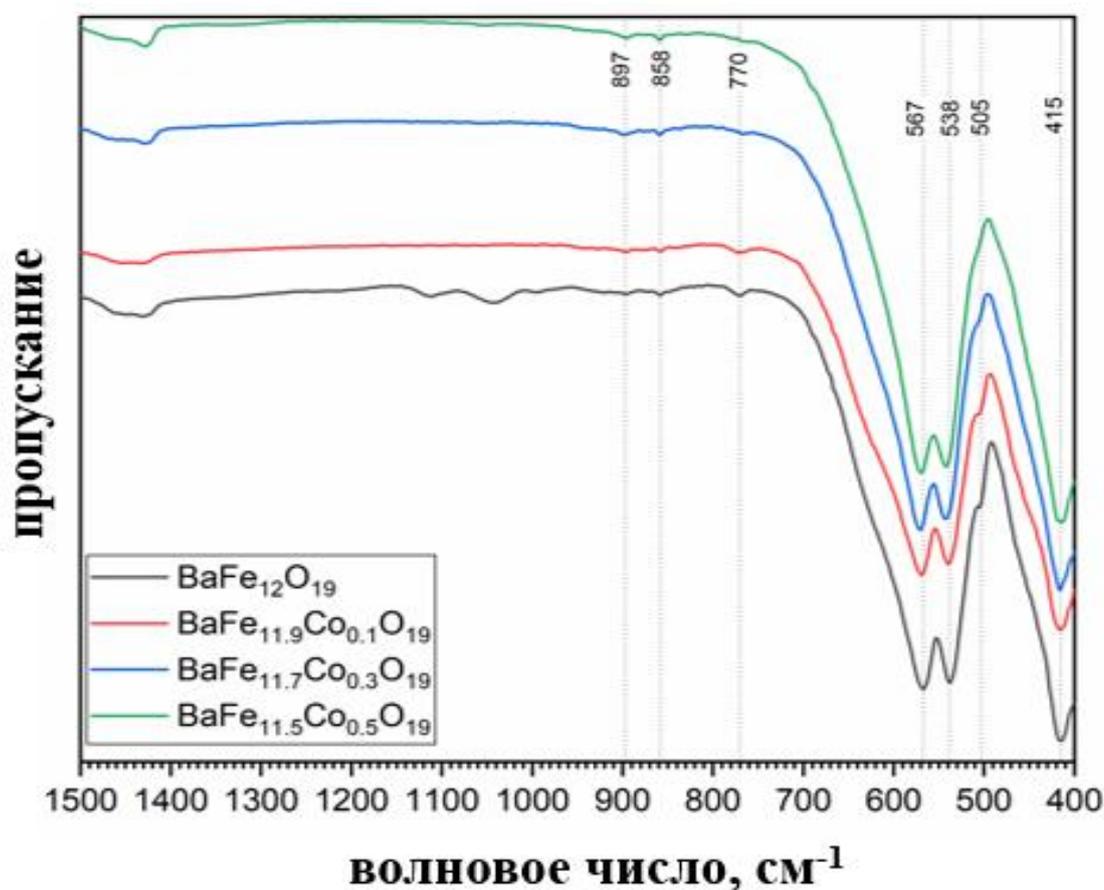


Рисунок 36 – ИК-спектры ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

Таблица 14. Характеристические частоты ИК-спектров $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

Содержание замещающего элемента, формульные единицы	Co				Интерпретация
	0	0.1	0.3	0.5	
Волновое число, см^{-1}	415	416	417	419	Fe-O (гексаферрит)
	505	506	-	-	Fe-O (гексаферрит)
	538	539	543	542	Fe-O (гексаферрит)
	567	569	571	570	Fe-O (гексаферрит)
	770	773	767	-	Ba-O (BaFe_2O_4)
	858	858	858	859	Карбонат
	897	895	900	896	Ba-O (гексаферрит)

ИК-спектры полученных ферритов изображены на рис. 36, а характерные частоты колебаний – в таблице 14. В основном интерпретация спектров $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ не отличается от $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$. Естественно, в спектрах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ отсутствует полоса поглощения, связанная с колебаниями связей Ni-O. Также, в отличие от $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$, форма спектров $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ претерпевает изменения с увеличением x , в частности, наблюдается затухание плеч при $440\text{-}470\text{ см}^{-1}$ и $620\text{-}650\text{ см}^{-1}$. Как отмечалось ранее, микроструктура феррита влияет на форму спектра [163], что позволяет предположить, что наблюдаемые спектральные трансформации могут быть связаны с уменьшением среднего размера частиц, наблюдаемого на

ПЭМ и дифрактограммах. К другим отличиям от $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ можно отнести снижение интенсивности полосы на 770 см^{-1} , ассоциированной с BaFe_2O_4 . Как предполагалось в Главе 2, в незамещенном гексаферрите может присутствовать некоторое количество моноферрита, не детектируемое рентгенофазовым анализом и мессбауэровской спектроскопией. Исходя из данных ИК-спектроскопии можно заключить, что это действительно так. При этом присутствие Ni в реакционной среде способствует образованию моноферрита, а присутствие Co его ингибирует.

3.3 Расчет зависимости коэрцитивной силы однодоменной частицы гексаферрита бария от ее морфологии

Для подтверждения гипотезы о том, что низкая H_c ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ обусловлена утоньшением кристаллитов были проведены расчеты зависимости коэрцитивной силы от морфологии частицы ВаМ, которую можно выразить из формулы магнитостатической энергии, определяемой как :

$$E = E_a + E_H + E_d \quad (3.1)$$

где E – энергия магнитной частицы;

E_a – энергия магнитокристаллической анизотропии;

E_H – энергия внешнего магнитного поля;

E_d – энергия размагничивающего поля.

Строго говоря, все эти величины являются не энергией, а плотностью энергии, но для удобства изложения здесь и в дальнейшем к ним отсылаются именно так. Для частицы гексаферрита бария эти составляющие энергии определяются следующим образом

$$E_a = K_u \sin^2 \theta \quad (3.2)$$

$$E_H = -\bar{M}\bar{H} \quad (3.3)$$

$$E_d = \frac{1}{2} \hat{N} \bar{M}^2 \quad (3.4)$$

где K_u – константа одноосной анизотропии;

θ – угол между направлением намагниченности и осью легкого намагничивания (ОЛН);

\bar{M} – намагниченность частицы;

\bar{H} – напряженность внешнего магнитного поля;

\hat{N} – тензор размагничивающих коэффициентов.

В общем случае для симметричных тел вместо тензора используются размагничивающие коэффициенты для трех главных направлений N_x , N_y и N_z , при этом

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi \quad (3.5)$$

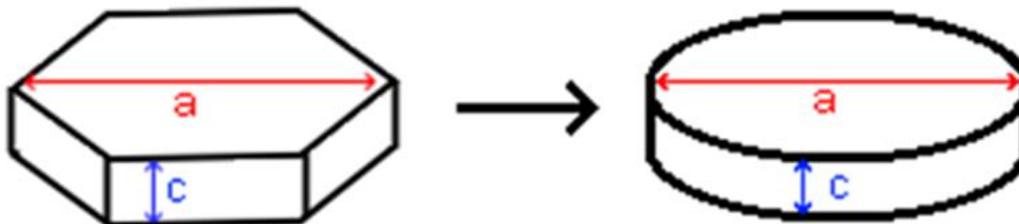


Рисунок 37 – Приближение частицы гексаферрита бария к форме диска

Для упрощения расчетов частицу феррита бария, форма которой гексагональная пластинка, можно представить в виде диска с диаметром a и толщиной c (рис. 37). Такое приближение позволит приравнять N_x и N_y . Согласно [185], размагничивающие факторы для диска можно рассчитать следующим образом

$$N_z = 4\pi \cdot \left(1 - \frac{c}{a} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}} \right) \quad (3.6)$$

$$N_x = N_y = \frac{c}{a} \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{1 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}} \quad (3.7)$$

Полученные частицы ВаМ являются однодоменными, поэтому даже в отсутствии магнитного поля будут обладать намагничённостью. При этом, по модулю величина намагничённости будет соответствовать значению M_s , а ее вектор будет направлен перпендикулярно плоскости пластины. Такую ориентацию можно подтвердить следующим расчетом.

Пусть вектор намагничённости образует с нормалью к плоскости частицы (или с осью легкого намагничивания (ОЛН)) некоторый угол θ . В таком случае (рис. 38) полная энергия частицы будет определяться энергией магнитокристаллической анизотропии и размагничивания

$$E = E_a + E_d = K_u \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \sum N_i M_s^2 \alpha_i^2 = K_u \sin^2 \theta + \frac{1}{2} M_s^2 (N_x \alpha_x^2 + N_y \alpha_y^2 + N_z \alpha_z^2) \quad (3.8)$$

где i – индекс, отражающий направление вдоль оси x , y или z ;

α_i – направляющие косинусы вектора намагничённости.

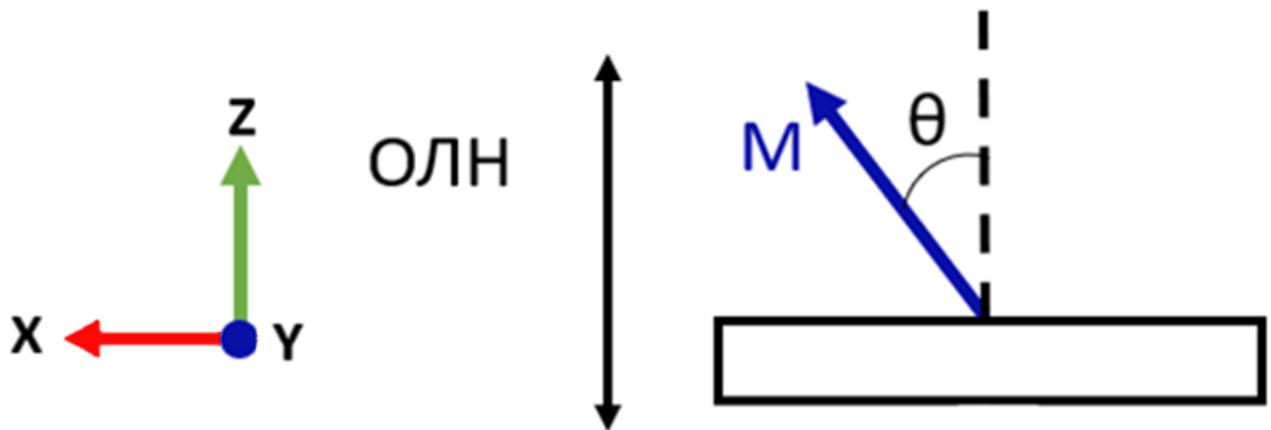


Рисунок 38 – Равновесное положение вектора намагниченности однодоменной частицы гексаферрита бария

Поскольку в случае диска все направления, ортогональные оси z , эквивалентны, то оси x и y можно выбирать произвольно. В таком случае направляющие косинусы будут равны

$$\begin{aligned} \alpha_x &= \sin \theta \\ \alpha_y &= 0 \\ \alpha_z &= \cos \theta \end{aligned} \quad (3.9)$$

Тогда энергию частицы можно записать как

$$E = K_u \sin^2 \theta + \frac{1}{2} N_x M_s^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} N_z M_s^2 \cos^2 \theta \quad (3.10)$$

Равновесное положение вектора намагниченности будет соответствовать углу θ , обеспечивающему минимум энергии.

Для нахождения этого значения через производную энергии по углу θ из условия $\dot{E} = 0$ определяются критические точки $E(\theta)$:

$$\dot{E} = 2K_u \sin \theta \cos \theta + N_x M_s^2 \sin \theta \cos \theta - N_z M_s^2 \sin \theta \cos \theta = 0 \quad (3.11)$$

$$\dot{E} = \sin \theta \cos \theta (2K_u + N_x M_s^2 - N_z M_s^2) = 0 \quad (3.12)$$

$$\sin \theta = 0 \quad \text{или} \quad \cos \theta = 0$$

$$\theta = 0^\circ; 180^\circ \quad \text{или} \quad \theta = 90^\circ$$

В случае направления намагниченности перпендикулярно плоскости частицы ($\theta = 0^\circ; 180^\circ$) ее энергия будет определяться как

$$E = E_{d_z} = \frac{1}{2} M_s^2 N_z \quad (3.13)$$

Для предельного случая тонкого диска гексаферрита бария ($M_s = 480$ Гс [26]) с бесконечным радиусом ($N_z = 4\pi$) это значение составит $\approx 9 \cdot 10^5$ эрг/см³. Для диска конечных размеров ($N_z < 4\pi$) это значение будет еще меньше.

В случае направления намагниченности параллельно плоскости частицы ($\theta = 90^\circ$) ее энергия будет определяться как

$$E = E_a + E_{d_x} = K_u + \frac{1}{2} M_s^2 \cdot N_x \quad (3.14)$$

Для предельного случая тонкого диска гексаферрита бария ($K_u \approx 33 \cdot 10^5$ эрг/см³ [26]) с бесконечным радиусом ($N_x = N_y = 0$) величина энергии составит $E = E_a = K_u \approx 33 \cdot 10^5$ эрг/см³. Для диска конечных размеров ($N_x > 0$) это значение будет больше.

Таким образом, в точке ($\theta = 0^\circ; 180^\circ$) находится минимум $E(\theta)$, а в точке ($\theta = 90^\circ$) – максимум. Тогда в отсутствии внешнего поля намагниченность пластинчатой частицы $B_a M$ будет направлена перпендикулярно плоскости частицы вне зависимости от соотношения a и c .

Теперь, пусть для перемагничивания частицы внешнее магнитное поле напряженностью H будет направлено в сторону, противоположную M (рис. 39).

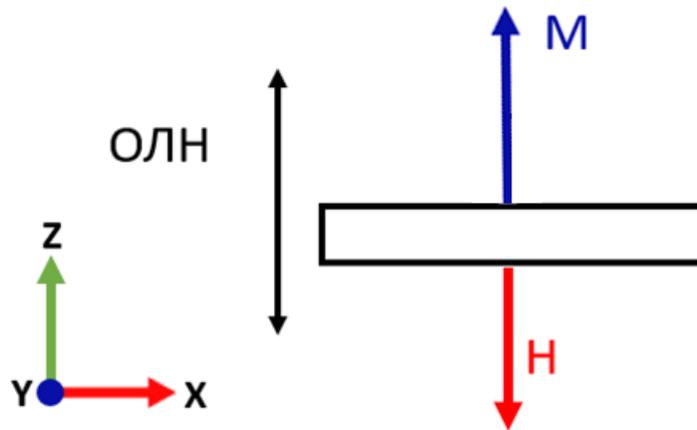


Рисунок 39 – Перемагничивание частицы гексаферрита бария

Тогда энергия частицы будет определяться как

$$E = K_u \sin^2 \theta + \frac{1}{2} N_x M_s^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} N_z M_s^2 \cos^2 \theta + M_s H \cos \theta \quad (3.15)$$

Последний член данного выражения берется с положительным знаком, поскольку за угол θ принимается угол между намагниченностью и осью z , а угол между намагниченностью и напряженностью поля, используемый в формуле (3.3), будет равен $(180-\theta)$.

Критические точки этой функции находятся аналогично

$$\dot{E} = 2K_u \sin \theta \cos \theta + N_x M_s^2 \sin \theta \cos \theta - N_z M_s^2 \sin \theta \cos \theta - M_s H \sin \theta \quad (3.16)$$

$$\dot{E} = \sin \theta (2K_u \cos \theta + N_x M_s^2 \cos \theta - N_z M_s^2 \cos \theta - M_s H) = 0 \quad (3.17)$$

$$\sin \theta = 0 \quad , \quad \theta = 0^\circ; 180^\circ$$

Или

$$2K_u \cos \theta + N_x M_s^2 \cos \theta - N_z M_s^2 \cos \theta - M_s H = 0 \quad (3.18)$$

$$\cos \theta = \frac{M_s H}{2K_u + (N_x - N_z) M_s^2} \quad (3.19)$$

Для определения характера данных точек найдем вторую производную функции. Пусть

$$t = 2K_u + M_s^2 (N_x - N_z) \quad (3.20)$$

$$\ddot{E} = t (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) - M_s H \cos \theta \quad (3.21)$$

$$\ddot{E} = 2t \cos^2 \theta - t - M_s H \cos \theta \quad (3.22)$$

Тогда

$$\ddot{E}(0) = t - M_s H \quad (3.23)$$

$$\ddot{E}(180) = t + M_s H \quad (3.24)$$

$$\ddot{E} \left(\arccos \left(\frac{M_s H}{t} \right) \right) = \frac{M_s^2 H^2}{t} - t \quad (3.25)$$

Учитывая характеристики частицы гексаферрита, $t > 0$. Тогда

$$\ddot{E}(180) > 0 \quad \forall H \quad (3.26)$$

То есть положение $\theta = 180^\circ$ всегда является минимумом.

Далее при

$$M_s H > t \quad \text{или} \quad M_s H < t \quad (3.27)$$

$$\ddot{E}(0) < 0 \quad \ddot{E}(0) > 0$$

$$\text{Максимум} \quad \text{Минимум}$$

Очевидно, что если исходное положение намагниченности $\theta = 0^\circ$ является минимумом, то никакого перемагничивания не будет, поэтому данное положение должно быть максимумом. Для этого нужно приложить поле $H > t/M_s$. В таком случае

$$H = \frac{2K_u}{M_s} + M_s \cdot (N_x - N_z) \quad (3.28)$$

По сути, величина данного поля будет являться коэрцитивной силой, поэтому, подставляя в (3.28) значения размагничивающих факторов, можно получить зависимость коэрцитивной силы от соотношения диаметра и толщины пластинки гексаферрита.

$$H_c = \frac{2K_u}{M_s} - 4\pi M_s + 6\pi M_s \cdot \frac{c}{a} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}} \quad (3.29)$$

Для иллюстрации этой зависимости был построен график $H_c(a/c)$ (рис. 40).

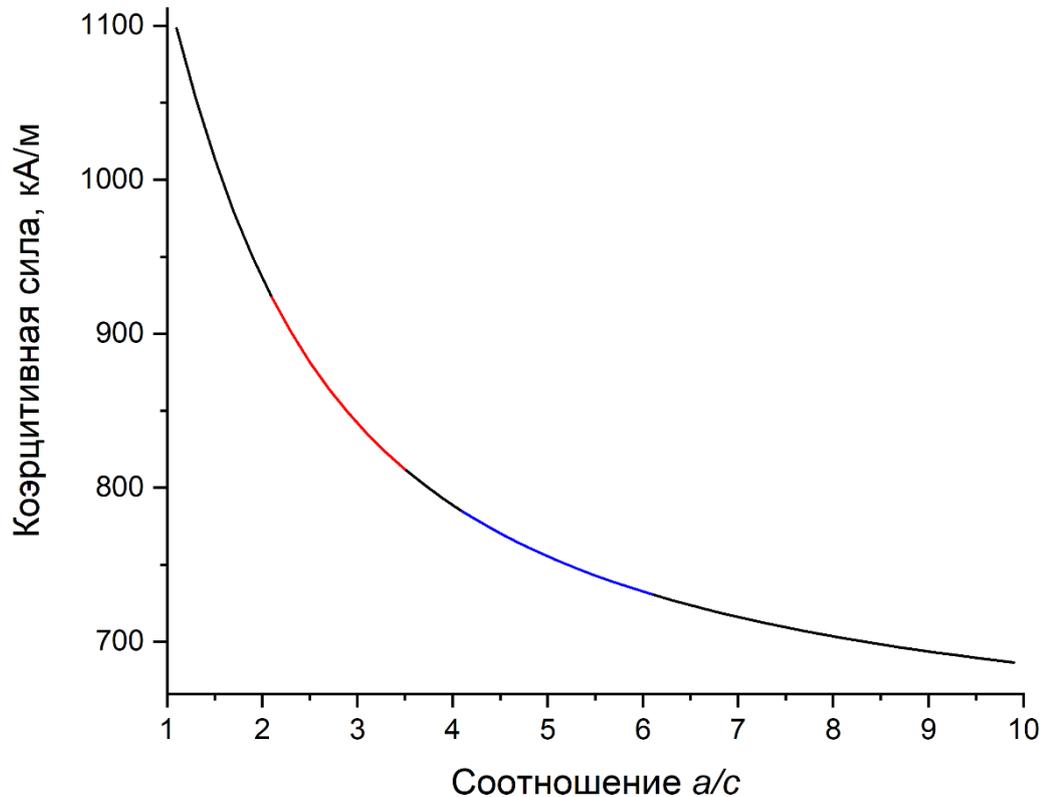


Рисунок 40 – Зависимость коэрцитивной силы частицы гексаферрита бария от ее морфологии. Красным выделена область соотношений a/c для полученных частиц ВаМ, синим – для частиц Со-замещенного ВаМ

Вид данной зависимости подтверждает сказанное в предыдущем разделе – с ростом отношения диаметра к толщине частицы гексаферрита коэрцитивная сила должна снижаться, что и наблюдается для порошков $BaFe_{12-x}Co_xO_{19}$.

Конечно, рассчитанные значения существенно отличаются от экспериментальных. Во-первых, расчет проводится для отдельной частицы, а не порошка, то есть не учитывается взаимодействие частиц друг с другом, а также их распределение по размерам. Во-вторых, для расчета делается ряд других допущений, а именно, форма частицы принимается за идеальный диск, не учитывается наличие дефектов, влияние температуры и существенный вклад поверхностных явлений в случае мелкодисперсных частиц. В-третьих, данный подход к расчету актуален только если перемагничивание происходит посредством поворота магнитных моментов, что является распространенным механизмом перемагничивания однодоменных

частиц, однако процесс может происходить по-другому, например через образование и рост домена с направлением намагниченности, противоположным исходному. И, наконец, коэрцитивная сила будет существенно зависеть от ориентации частицы относительно направления приложения магнитного поля (рис. 41(a)).

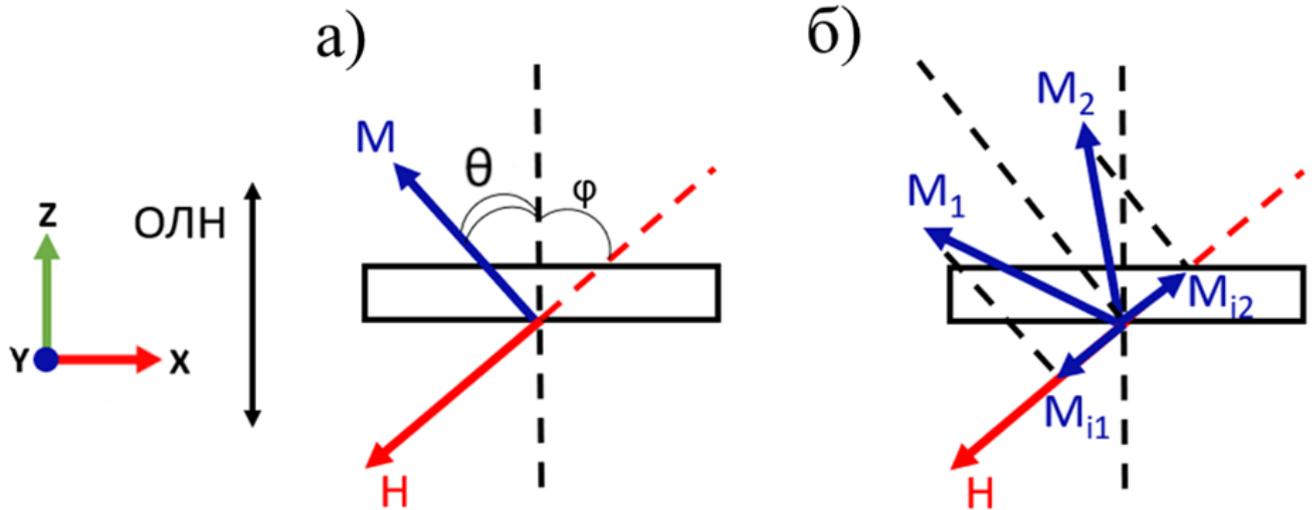


Рисунок 41 – Перемагничивание частицы гексаферрита бария в поле, направленном под углом к ОЛН (а); M_{i1} и M_{i2} – проекции намагниченности на ось, параллельную напряженности внешнего магнитного поля

Выражение для расчета магнитной энергии частицы в поле, направленном под углом к плоскости частицы будет иметь следующий вид:

$$E = K_u \sin^2 \theta + \frac{1}{2} N_x M_s^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} N_z M_s^2 \cos^2 \theta + M_s H \cos(\theta + \varphi) \quad (3.30)$$

где φ – угол между направлением напряженности внешнего магнитного поля и нормалью к плоскости частицы.

Для расчета коэрцитивной силы, как и в предыдущем случае, необходимо найти экстремумы данной функции. Производная данной функции имеет вид

$$\dot{E} = 2K_u \sin \theta \cos \theta + (N_x - N_z) M_s^2 \sin \theta \cos \theta - M_s H \sin(\theta + \varphi) \quad (3.31)$$

$$\dot{E} = 2K_u \sin \theta \cos \theta + (N_x - N_z) M_s^2 \sin \theta \cos \theta - M_s H \sin \theta \cos \varphi - M_s H \cos \theta \sin \varphi \quad (3.32)$$

Нахождение критических точек такой функции достаточно нетривиальная задача, требующая решения уравнения четвертой степени относительно $\cos \theta$. Поэтому для получения зависимости $H_c(\varphi, a/c)$ в случаях произвольно направленного внешнего поля использовался другой подход. Для его понимания рассмотрим рис. 42, на котором представлены зависимости магнитостатической энергии от угла θ для частицы с $a/c = 7$ в полях различной величины, приложенных под углом $\varphi = 30^\circ$. Данные зависимости получены с использованием формулы

(3.30). Также нужно отметить, что в большинстве случаев реальные измерения намагниченности проводятся вдоль приложенного поля. Тогда перемагничиванием будет считаться прохождение вектора намагниченности через положение $\theta=90-\varphi$ (рис. 41(а)), то есть, когда проекции намагниченности M_{i1} и M_{i2} будут направлены в противоположные стороны. Таким образом, перемагничивание в описываемом случае (рис. 42) будет достигаться при отклонении намагниченности на 60° . В относительно малых полях намагниченность практически не будет отклоняться от исходного положения. При увеличении поля до 240 кА/м вектор намагниченности отклонится на 15° , чего недостаточно для перемагничивания. Это положение смещается до тех пор, пока поле не достигнет такой величины, что локальный минимум пропадет, как в случае $H = 400 \text{ кА/м}$. Таким образом за коэрцитивную силу можно принять такую величину поля, при которой на отрезке $(0; 90-\varphi)$ функция энергии убывает и не имеет экстремумов, то есть $\dot{E} < 0$. Для аналитического определения характера изменения функции нужно вычислить критические точки, что, как сказано выше, представляется затруднительным. Поэтому задача решалась с помощью ЭВМ. Значения производной были вычислены для всех φ от 0° до 90° (с шагом 1°), для всех H от 0 до 1100 кА/м (с шагом 1 кА/м) и для всех θ от 0° до $90^\circ-\varphi$ (с шагом 1°). Если для определенного угла φ при некотором значении H для всех θ выполнялось условие $\dot{E} < 0$, то это значение принималось равным H_c и расчет производился для следующего φ . Полученные зависимости $H_c(\varphi)$ для разных a/c представлены на рис. 43.

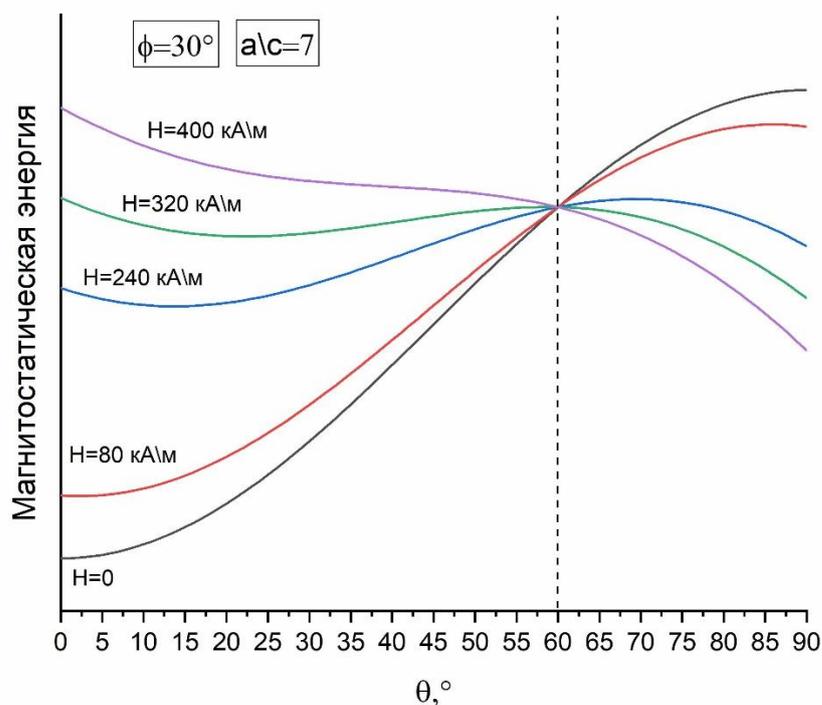


Рисунок 42 – Зависимости магнитостатической энергии частицы ВаМ от угла θ при магнитном поле различной величины

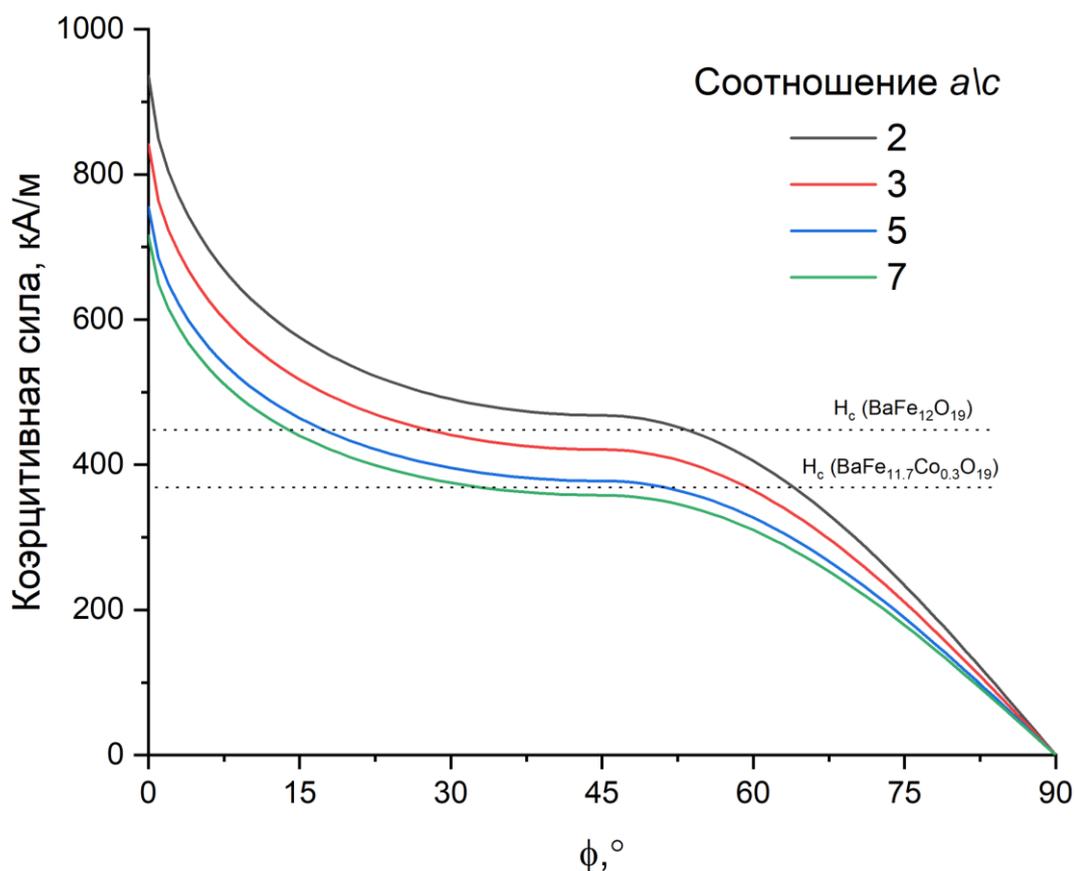


Рисунок 43 – Зависимость коэрцитивной силы частицы гексаферрита бария от направления приложенного поля

Как видно, коэрцитивная сила действительно заметно снижается, если внешнее поле не направлено по нормали к плоскости частицы. Более того, получаемые значения включают величины, измеренные экспериментально, хотя такое сравнение достаточно грубо. Особенно это касается замещенного феррита кобальта, для которого при расчете следует принимать другие значения M_s и K_u .

3.4 Синтез и исследование $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$

Полученный в данной работе порошок $BaFe_{12}O_{19}$ характеризуется достаточно большим значением коэрцитивной силы (447.9 кА/м), превышающем таковое у многих марок гексаферрита бария. Замещения железа на кобальт приводили к значительному снижению H_c , что, как показано в предыдущем разделе, связано с изменениями в морфологии кристаллитов. Замещение железа на никель также приводили к снижению коэрцитивности. При этом, форма и размеры частиц $BaFe_{12-x}Ni_xO_{19}$ практически не изменялись, то есть снижение H_c обусловлено в большей степени изменением химического состава и, как следствие, магнитокристаллической анизотропии. Однако коэрцитивная сила полученных образцов заметно выше, чем у ферритов

$BaFe_{12-x}Ni_xO_{19}$ аналогичного состава, синтезированных в других условиях [186]. Это показывает, что именно морфология кристаллитов обеспечивает большую коэрцитивную силу полученных в данной работе гексаферритов.

Известно, что замещение железа определенными элементами может привести к увеличению магнитокристаллической анизотропии и, соответственно, коэрцитивной силы феррита. Тогда, если произвести замещение такими элементами, и при этом синтезировать феррит с помощью описанного в работе метода, то есть в виде порошка однодоменных частиц определенной морфологии, то потенциально можно получить еще большие значения H_c . Такой материал мог бы быть полезен для создания постоянных магнитов с повышенными характеристиками. Вообще, гексаферриты М-типа являются одним из важнейших материалов для производства постоянных магнитов. Ферритовые магниты часто сравниваются с редкоземельными на основе сплавов $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$. Редкоземельные магниты по своим характеристикам безусловно превосходят ферритовые, но и у ферритовых есть свои преимущества – низкая цена и стойкость к коррозии. Эти различия приводят к тому, что по объему производства среди магнитных материалов первое место занимают гексаферриты, а по стоимости выпущенной продукции – неодимовые магниты. Замена редкоземельных магнитов на ферритовые – привлекательный способ снижения стоимости изделия, но это не всегда возможно из-за требований к параметрам магнита. В связи с этим разработка ферритовых материалов для магнитов с повышенными характеристиками является актуальной задачей, для решения которой можно применить полученные в данной работе порошки.

Таким образом дальнейший синтез и исследование замещенных гексаферритов производились в контексте попыток увеличить коэрцитивную силу за счет введения определенных элементов. В качестве одного из таких элементов выбран алюминий. Действительно, в большом количестве работ показано, что Al-замещенные гексаферриты обладают большей коэрцитивной силой по сравнению с BaM и SrM [187-193]. Кроме того, алюминий достаточно распространенный элемент, соответственно его использование не увеличит стоимость материалов.

Синтез гексаферритов, замещенных алюминием

Процедура получения порошков $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$) аналогична процессу синтеза Ni- и Co-замещенных ферритов, за исключением того, что в раствор солей добавлялся нитрат алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Кроме того, как показали предыдущие исследования, в получаемых ферритах могут содержаться примеси $BaFe_2O_4$ и $BaCO_3$. Для удаления этих примесей порошки промывали в 10% растворе HCl .

Результаты исследования образцов

Согласно результатам рентгенофазового анализа, все порошки представляли собой однофазные гексаферриты (рис. 44). Результаты обработки дифрактограмм методом Ритвельда представлены в табл. 15. Для гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ объем решетки уменьшался по мере увеличения x . Это ожидаемо, поскольку ионный радиус Al^{3+} ($r_{\text{oct}} = 0.48 \text{ \AA}$; $r_{\text{tet}} = 0.39 \text{ \AA}$) меньше, чем у Fe^{3+} ($r_{\text{oct}} = 0.645 \text{ \AA}$; $r_{\text{tet}} = 0.49 \text{ \AA}$).

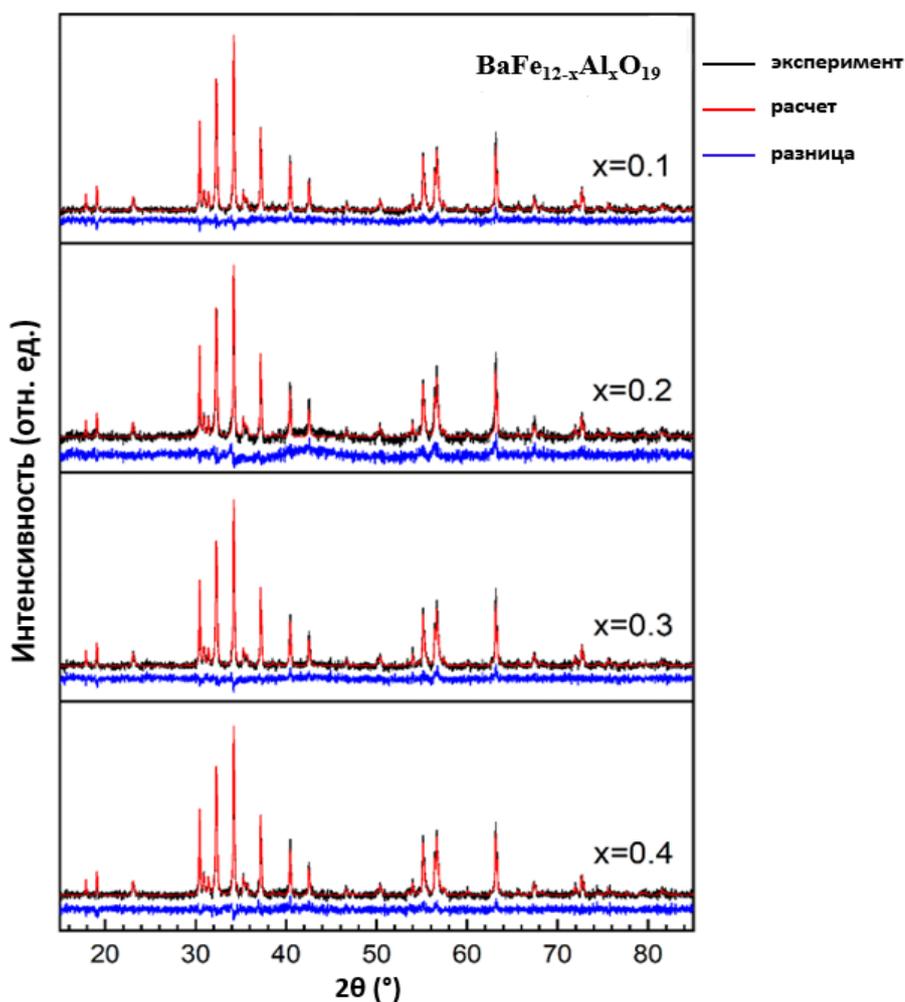


Рисунок 44 – Рентгеновские дифрактограммы Al-замещенных гексаферритов

Таблица 15. Результаты обработки дифрактограмм $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ методом Ритвельда

Содержание Al, формульные единицы	0	0.1	0.2	0.3	0.4
R_{wp} , %	1.97	1.11	1.43	1.23	1.26
R_{exp} , %	1.74	0.96	1.1	1.06	1.14
χ^2	1.28	1.34	1.69	1.35	1.22
a , \AA	5.894	5.89	5.89	5.89	5.89
c , \AA	23.214	23.199	23.206	23.201	23.201
V , \AA^3	698.37	696.98	697.19	697.04	697.04
Средний размер кристаллитов [001], нм	60	58	54	56	58
Средний размер кристаллитов [100], нм	99	106	108	109	111

Петли магнитного гистерезиса полученных образцов показаны на рис. 45. Магнитные параметры представлены в Таблице 16. Замена Fe на Al привела к небольшому увеличению M_s при $x = 0.1$. Дальнейшее увеличение концентрации алюминия привело к уменьшению намагниченности. Это указывает на то, что немагнитный Al^{3+} замещает магнитный ион Fe^{3+} в позициях 12k, 2a или 2b. Действительно, есть несколько исследований, демонстрирующих предпочтение Al^{3+} занимать позиции 12k и 2a [187, 194], что подтверждается *ab initio* расчетами [195, 196]. В связи с этим наблюдаемое уменьшение M_s – понятный и предсказуемый эффект. Увеличение M_s для $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ при $x = 0.1$, напротив, оказалось неожиданным. Это означает, что в данном случае ионы Al^{3+} преобладают в позициях $4f_1$ или $4f_2$. Формально это не противоречит известным расчетам, поскольку они проводились для $x \geq 0.5$ [195, 196]. Более того, авторы работы [195] указывают, что есть несколько исследований, в которых сообщается о предпочтении Al^{3+} к позициям $4f_1$ и $4f_2$.

Коэрцитивная сила $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ с ростом концентрации Al изменяется незначительно. Сначала она уменьшается с 447.9 кА/м ($x = 0$) до 442.5 кА/м ($x = 0.2$), а затем снова начинает расти до 448.97 кА/м ($x = 0.4$).

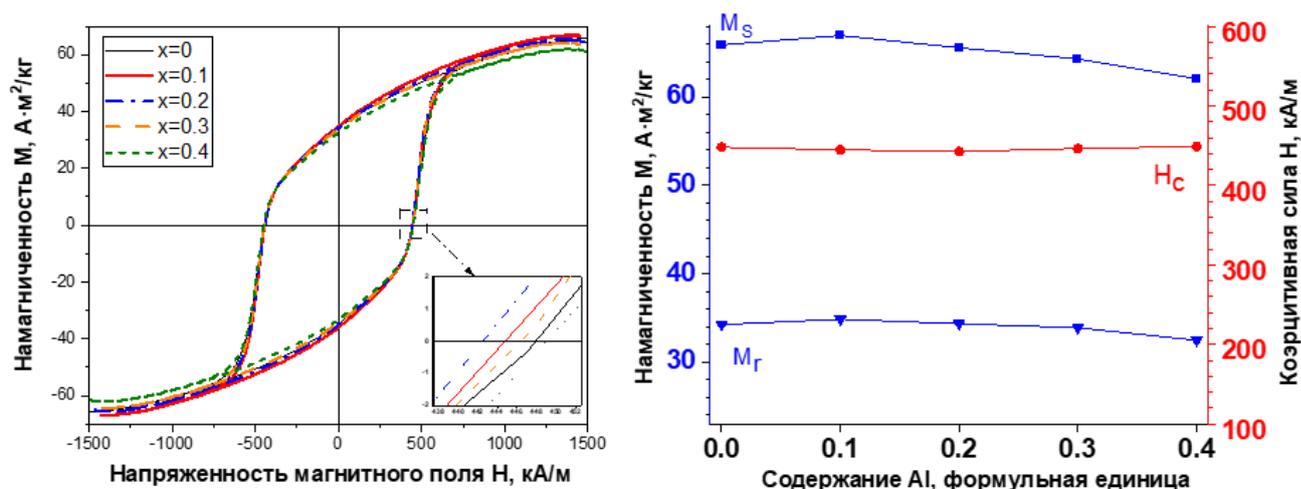


Рисунок 45 – Петли магнитного гистерезиса синтезированных Al-замещенных гексаферритов

Таблица 16. Магнитные параметры образцов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$

x	Намагниченность насыщения, А·м²/кг	Остаточная намагниченность, А·м²/кг	Коэрцитивная сила, кА/м
0	65.88	34.25	447.9
0.1	66.95	34.86	444.8
0.2	65.57	34.34	442.5
0.3	64.31	33.89	446.3
0.4	62.07	32.48	448.9

В целом, влияние замещения Al на магнитные параметры бариевых гексаферритов можно назвать незначительным. В связи с этим возникают сомнения относительно того, что Al вошел в решетку феррита. Поэтому был проведен элементный анализ образцов, результаты которого показаны на рис. 46. Полные энергодисперсионные спектры замещенных ферритов едва отличимы, что можно объяснить низкой концентрацией Al, который практически не заметен на спектре. Чтобы продемонстрировать присутствие алюминия, приведены увеличенные части спектров. Как видно, пик, соответствующий Al, все же присутствует. Это подтверждает наличие алюминия в образцах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, хотя его количество, по-видимому, не совпадает с заложенным.

На рисунке 47 представлены микрофотографии образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$. Внедрение алюминия и увеличение его концентрации, как можно заметить, не привело к каким-либо изменениям в морфологии кристаллитов.

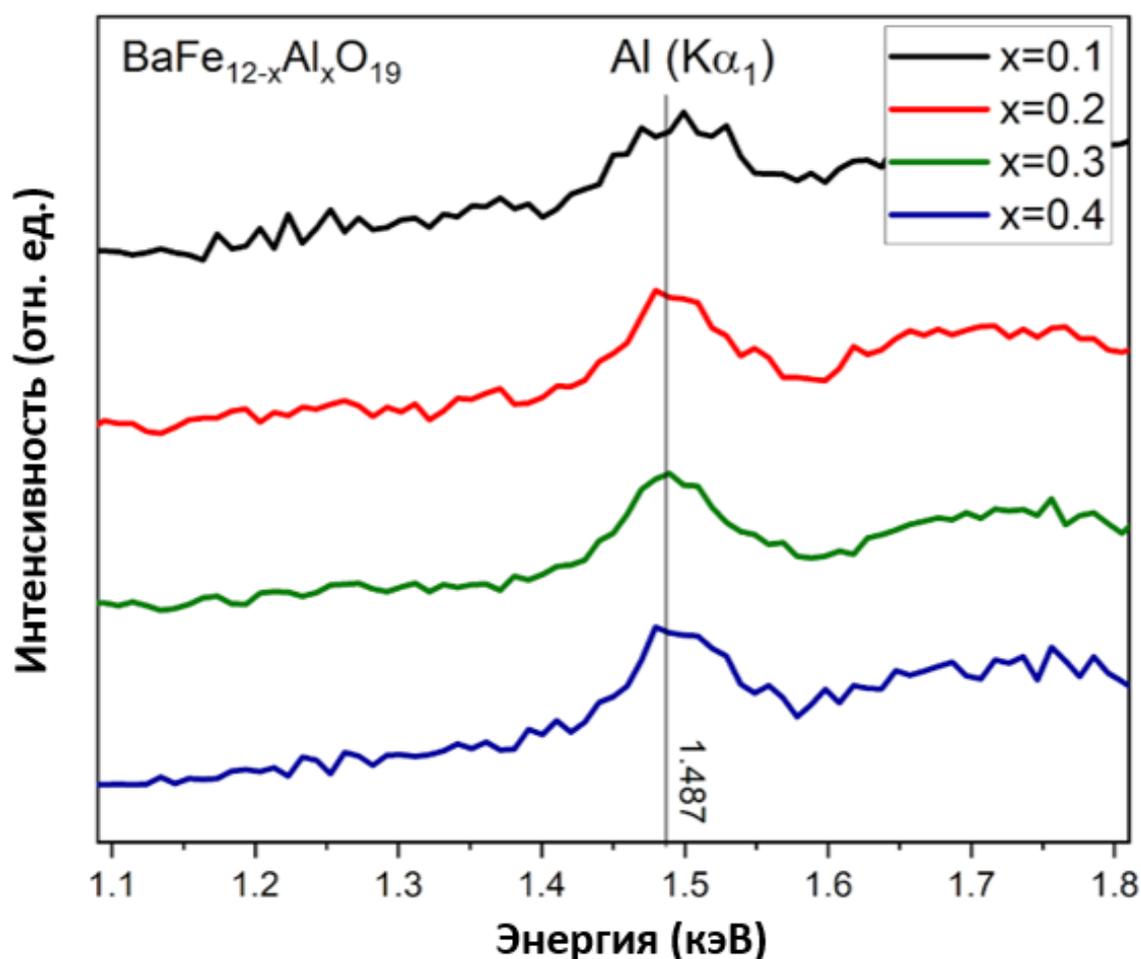


Рисунок 46 – Энергодисперсионные спектры образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

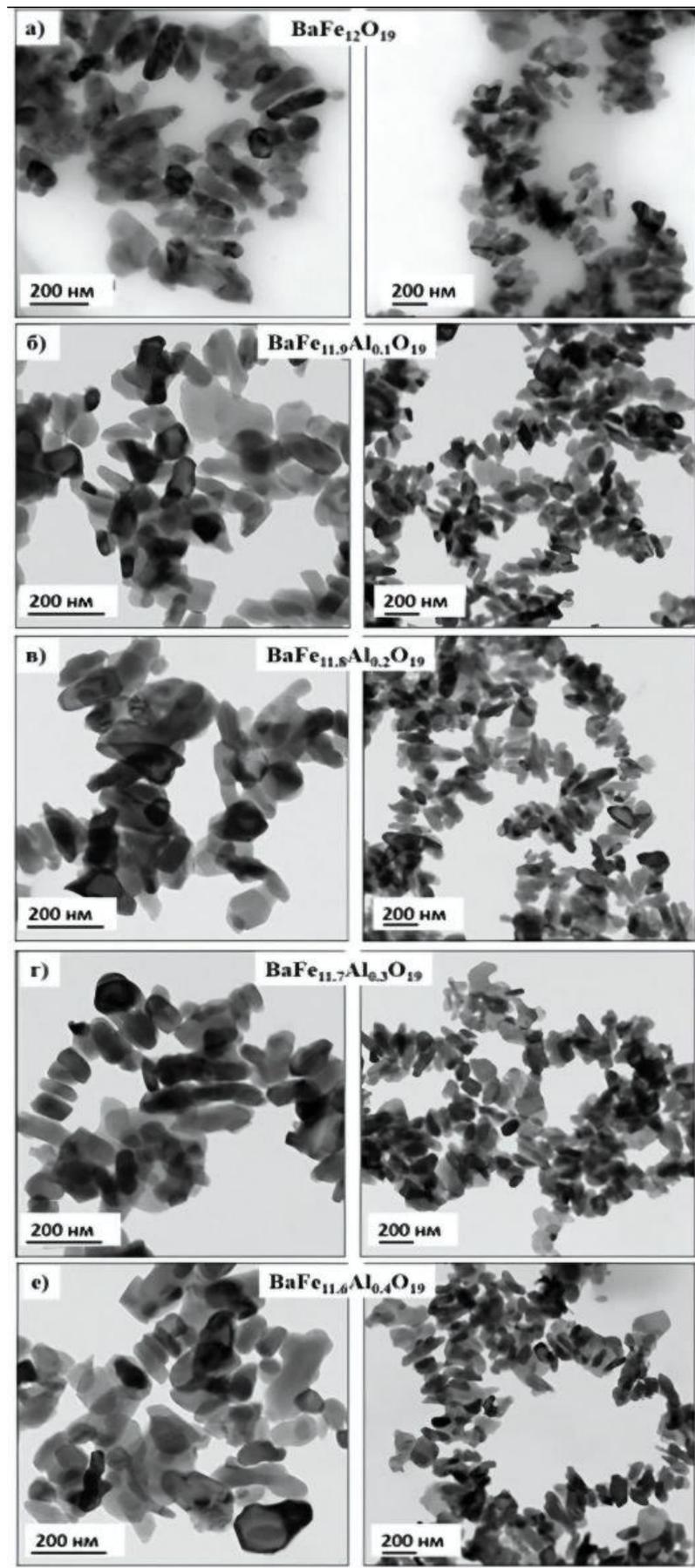


Рисунок 47 – ПЭМ-изображения образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$:
а) $x = 0$; б) $x = 0.1$; в) $x = 0.2$; г) $x = 0.3$; е) $x = 0.4$

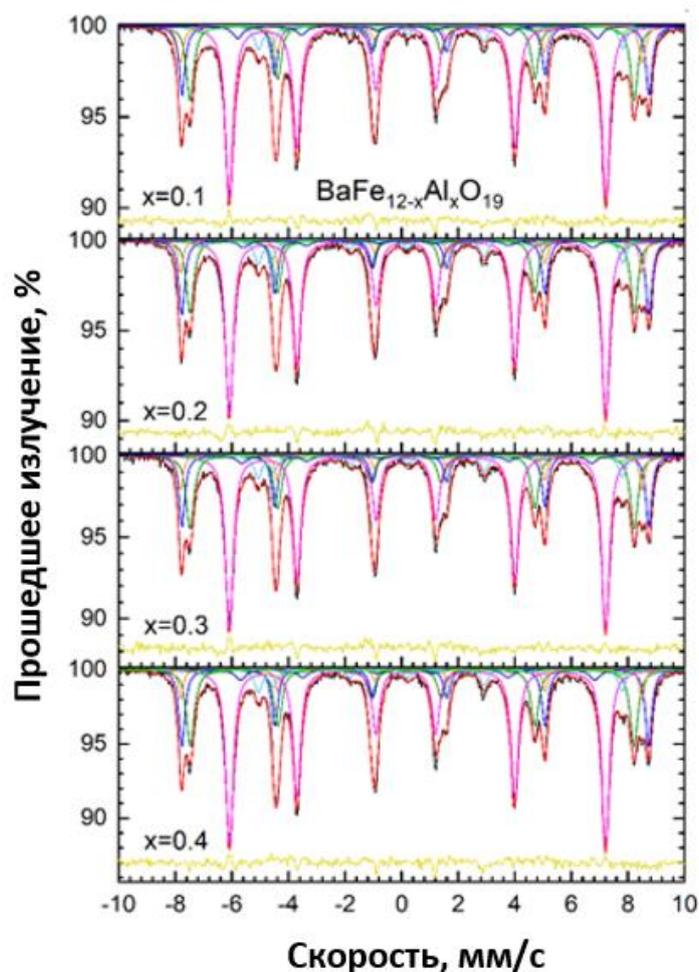


Рисунок 48 – Мессбауэровские спектры синтезированных образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

Данные мессбауэровской спектроскопии для полученных образцов представлены на рис. 48 и в Таблице 17. Для наилучшего соответствия между моделью и экспериментальными данными в дополнение к 5 основным секстетам $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ был введен дополнительный секстет. Этот секстет приписывается поверхностным атомам, количество которых значительно в случае маленьких частиц.

В спектры Al-замещенных ферритов вводился еще один дополнительный седьмой секстет. По аналогии с Ni- и Co-замещенными ферритами, этот секстет обозначен как НЭП. С увеличением x спектры $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ изменяются лишь незначительно. Возможно, это связано с ограниченным вхождением алюминия в решетку гексаферрита, что согласуется со сходством магнитных параметров и энергодисперсионных спектров образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$. На основании анализа площадей секстетов можно сделать вывод, что Al предпочтительно занимает $12k$ позиции. Это приводит к нарушению сильных взаимодействий $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Fe}_{4f1}$ и $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Fe}_{4f2}$ и образованию неэквивалентных положений $\text{Fe}_{4f1}\text{-O-Al}$ и $\text{Fe}_{4f2}\text{-O-Al}$, которые отражены на спектре в виде секстета НЭП.

Таблица 17. Мессбауэровские параметры спектров $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

x	Фаза/позиция	IS, мм/с	QS, мм/с	H_{eff} , кЭ	S, %	Γ , мм/с
0	4f ₂	0.39	0.2	513	15.79	0.2576
	4f ₁	0.27	0.21	487	22.47	0.3493
	2a	0.34	0	507	5.79	0.2135
	2b	0.29	2.18	399	5.31	0.2737
	12k	0.36	0.42	413	48.02	0.327
	12k'	0.35	0.47	395	2.63	0.337
0.1	4f ₂	0.39	0.2	513	14.88	0.2697
	4f ₁	0.27	0.21	487	18.48	0.309
	2a	0.33	0.02	507	7.73	0.2624
	12k	0.36	0.42	413	46.23	0.3367
	2b	0.28	2.2	400	5.51	0.3063
	12k'	0.36	0.42	395	3.94	0.4098
	НЭП	0.34	0	460	3.24	0.5819
0.2	4f ₂	0.39	0.2	513	16.69	0.27
	4f ₁	0.27	0.22	488	18.84	0.311
	2a	0.34	-0.01	507	5.78	0.2159
	12k	0.36	0.41	413	47.47	0.3279
	2b	0.28	2.19	400	5.6	0.2985
	НЭП	0.33	0	460	3.19	0.5819
	12k'	0.39	0.37	384	2.42	0.428
0.3	4f ₂	0.39	0.2	512	15.48	0.2614
	4f ₁	0.27	0.21	487	19.97	0.3267
	12k	0.36	0.41	413	47.5	0.3321
	2b	0.29	2.16	400	5.57	0.3058
	2a	0.34	0.01	507	6.18	0.2134
	НЭП	0.37	0	460	2.63	0.5819
	12k'	0.38	0.31	384	2.68	0.4312
0.4	4f ₂	0.39	0.19	513	16.85	0.2699
	4f ₁	0.27	0.21	487	20.86	0.335
	2a	0.34	0	506	5.17	0.2134
	12k	0.36	0.42	413	46.23	0.3257
	2b	0.28	2.17	399	5.33	0.2973
	12k'	0.35	0.44	389	3.58	0.4369
	НЭП	0.33	0.16	460	1.99	0.5699

IS, QS, H_{eff} , Γ и S – изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, эффективное магнитное поле на ядрах Fe^{57} , ширина линии и относительный вклад подспектра, соответственно.

Судя по полученным результатам, можно заключить, что при данном методе синтеза алюминий входит в решетку гексаферрита в очень ограниченном количестве. Можно предположить, что это связано с тем, что при реакции нитрата алюминия с гидроксидом натрия в данных условиях образуется растворимый в воде тетрагидроксоалюминат натрия, вследствие чего большинство ионов алюминия остается в растворе и не переходит в осадок. Так или иначе, добиться увеличения коэрцитивной силы посредством замещения части железа на алюминий в данном эксперименте не удалось.

3.5 Синтез и исследование $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

Другим элементом, замещающим железо в решетке гексаферрита и способствующим повышению коэрцитивной силы, является хром [198-204], так что далее были синтезированы и исследованы образцы состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$.

Синтез гексаферритов, замещенных хромом

Процедура получения порошков $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$) аналогична процессу синтеза Al-замещенных ферритов, за исключением того, что в раствор солей добавлялся нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Результаты исследования образцов

Согласно результатам рентгенофазового анализа, почти все порошки $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ являлись однофазными гексаферритами (рис. 49). Единственное исключение – образец $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0.4$, который представлял собой смесь гексаферрита и гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Вообще, существует ряд исследований, в которых сообщается об образовании гематита в Cr-замещенных гексаферритах [203-207], так что подобный результат не является исключительным. Однако объяснение образования гематита в таких случаях либо не приводятся, либо довольно неоднозначно.

Результаты анализа дифрактограмм по методу Ритвельду представлены в таблице 18. Для гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ расчетный объем решетки уменьшался по мере увеличения x . Это можно легко объяснить тем, что ионный радиус Cr^{3+} ($r_{\text{oct}} = 0.615 \text{ \AA}$) меньше, чем у Fe^{3+} ($r_{\text{oct}} = 0.645 \text{ \AA}$; $r_{\text{tet}} = 0.49 \text{ \AA}$).

Таблица 18. Результаты обработки дифрактограмм $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ методом Ритвельда

Содержание Cr, формульные единицы	0	0.1	0.2	0.3	0.4
R_{wp} , %	1.97	1.39	1.11	1.28	1.57
R_{exp} , %	1.74	1.09	1.05	1.07	1.39
χ^2	1.28	1.63	1.12	1.43	1.28
a , Å	5.894	5.889	5.888	5.887	5.888
c , Å	23.214	23.196	23.190	23.190	23.195
V , Å^3	698.37	696.65	696.23	696	696.38
Средний размер кристаллитов [001], нм	60	61	62	60	72
Средний размер кристаллитов [100], нм	99	116	114	121	138

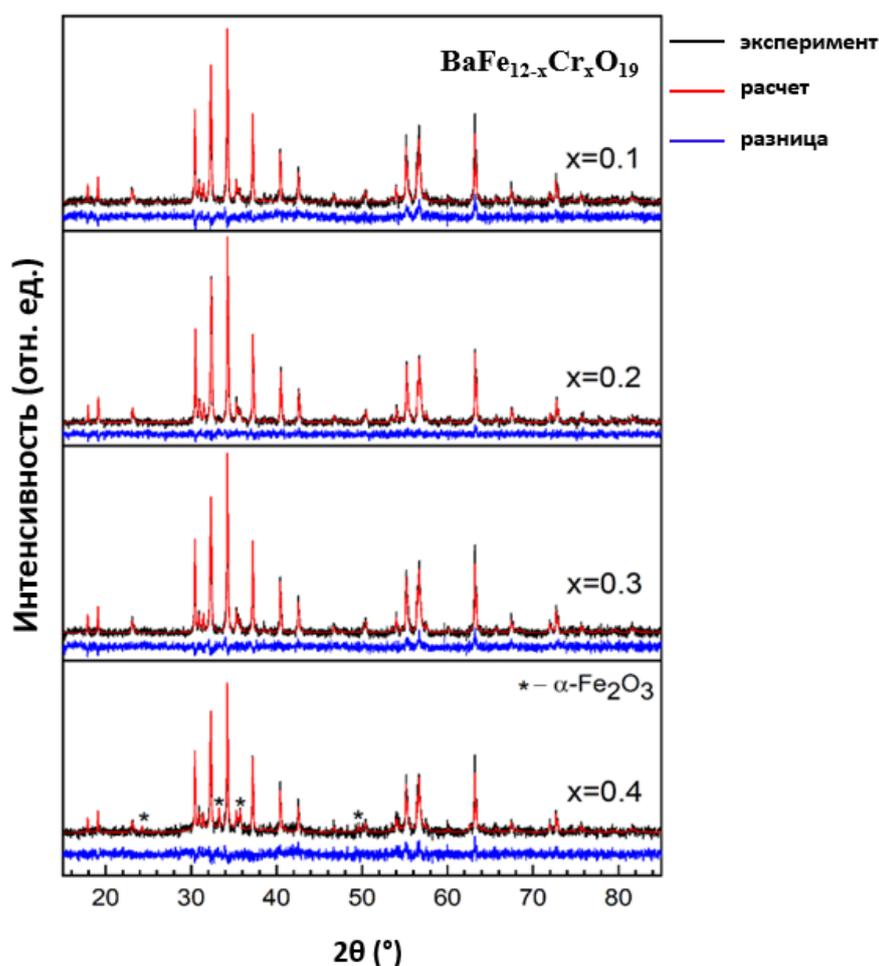


Рисунок 49 – Дифрактограммы синтезированных Cr-замещенных гексаферритов

Петли магнитного гистерезиса полученных образцов показаны на рис. 50. Магнитные параметры представлены в Таблице 19. Наличие в решетке полученных гексаферритов ионов хрома значительно изменяет их магнитные свойства. Даже при малых замещениях происходит резкое снижение H_c с 447.9 кА/м ($x = 0$) до 304.06 кА/м ($x = 0.1$). Дальнейшее увеличение концентрации Cr еще больше снижает H_c до 166.47 кА/м ($x = 0.4$). В то же время изменения M_s не такие резкие. Для образцов с низкой концентрацией Cr ($x \leq 0.2$) значения M_s больше, чем для незамещенного ВаМ. Это указывает на то, что Cr преимущественно занимает позиции $4f_1$ и/или $4f_2$.

Таблица 19. Магнитные параметры образцов $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$

x	Намагниченность насыщения, $A \cdot m^2/kg$	Остаточная намагниченность, $A \cdot m^2/kg$	Коэрцитивная сила, кА/м
0	65.88	34.25	447.9
0.1	67.08	35.01	304.06
0.2	66.88	35.26	244.6
0.3	65.10	33.99	190.58
0.4	60.45	31.45	166.47

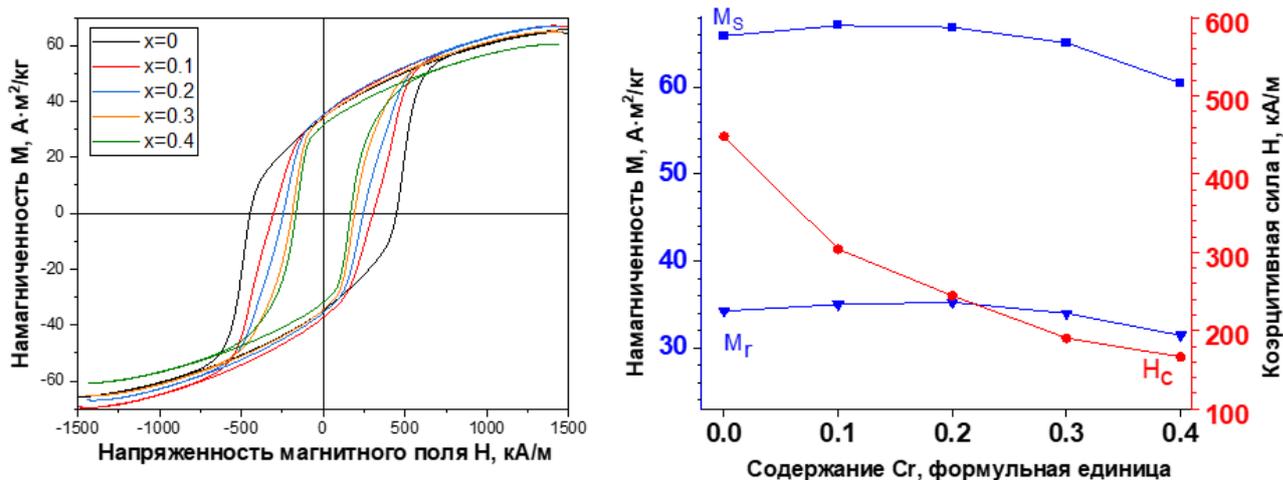


Рисунок 50 – Петли магнитного гистерезиса синтезированных Cr-замещенных гексаферритов

Наблюдаемая зависимость между H_c и количеством хрома в $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ кардинально отличается от ожиданий. Как было показано на примерах в начале раздела, замещения хромом обычно приводят к увеличению значений H_c гексаферритов. Такое сильное снижение коэрцитивной силы ($\Delta H_c > 143.2$ кА/м, где $\Delta H_c = H_c(x=0) - H_c(x)$) обычно наблюдается при гораздо более высоких значениях x . Например, в работе [208] ΔH_c составило около 63.6 кА/м для $x = 2$ и порядка 151.19 кА/м для $x = 4$. Только в одном случае наблюдалось снижение коэрцитивной силы, по своей величине соответствующее наблюдаемому в данном эксперименте ($\Delta H_c \approx 397.88$ кА/м для $x = 0.25$) [208].

Хорошо известно, что коэрцитивная сила сильно зависит от размеров магнитных частиц [197], и гексаферриты не являются исключением [209]. Более того, она также зависит от формы частиц, в частности, от соотношения диаметра и толщины, что было показано в предыдущем разделе и наблюдалось экспериментально [210]. Действительно, для образцов $BaFe_{12-x}Co_xO_{19}$ ΔH_c составляет около 183 кА/м для $x = 0.3$. Однако, в случае Co-замещенных ферритов это уменьшение сопровождается и было обусловлено уменьшением толщины кристаллитов гексаферрита (или, можно сказать, увеличением отношения диаметра к толщине). Описанные микроструктурные изменения повлияли на вид дифрактограмм образцов $BaFe_{12-x}Co_xO_{19}$, а именно привели к заметному уширению некоторых рефлексов. В случае $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ дифрактограммы практически не отличимы. Более того, нет существенных различий между дифрактограммами $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ и $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$. То есть, между этими образцами нет таких микроструктурных различий, которые могли бы настолько повлиять на величину коэрцитивной силы.

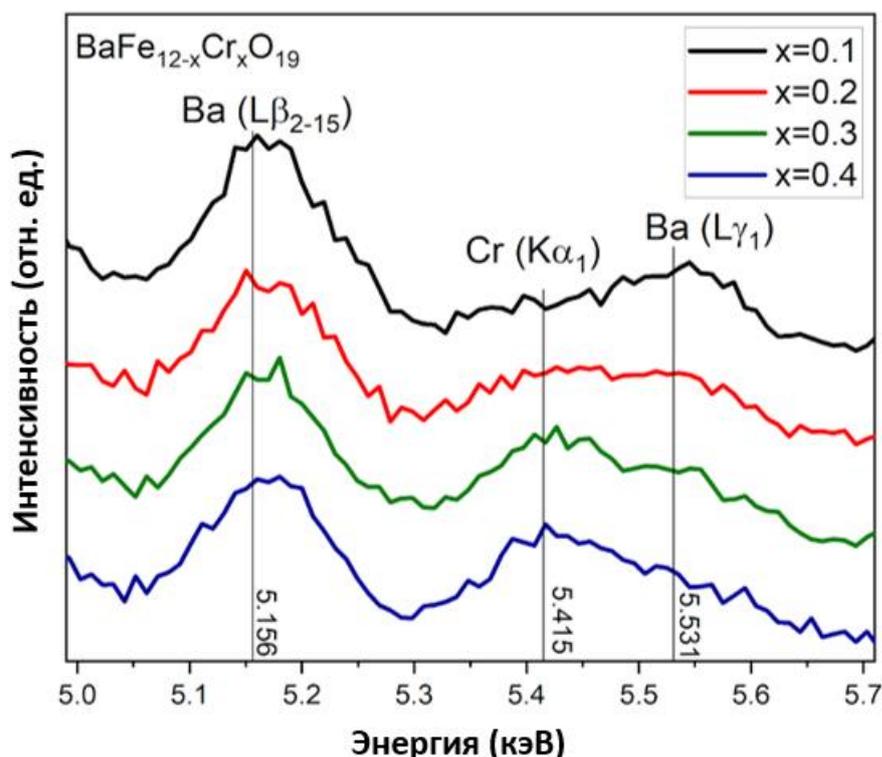


Рисунок 51 – Энергодисперсионные спектры образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

Энергодисперсионные спектры замещенных ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$, как и в случае $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, мало отличимы друг от друга на большом масштабе. Чтобы продемонстрировать присутствие хрома, приведены увеличенные участки спектров, на которых ожидается обнаружить пики Cr (Рисунок 51). Вообще, интенсивность линий хрома крайне низкая. В случае $x = 0.1$ пика хрома фактически не видно. Тем не менее, о его присутствии все же можно судить по значительной разнице в магнитных параметрах $\text{BaFe}_{11.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Для остальных x наблюдение пиков хрома возможно, но затруднено, что связано с перекрытием пиком Ba.

На рисунке 52 представлены ПЭМ-изображения образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$. Как можно заметить, замещения хромом все-таки оказывают влияние на размеры частиц: увеличивается их диаметр и уменьшается толщина. Особенно четко это заметно при больших концентрациях хрома (рис. 52(г)). При такой трансформации увеличивается соотношение диаметра к толщине, что, как было показано ранее, приводит к снижению коэрцитивной силы. Однако, уже для образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{19}$ это снижение соизмеримо с $\text{BaFe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$, при том что морфология их частиц значительно отличается: у $\text{BaFe}_{11.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ кристаллиты значительно тоньше, чем у $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, а у $\text{BaFe}_{11.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{19}$ практически не отличаются от $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Это свидетельствует о том, что хотя на коэрцитивную силу образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ оказывает воздействие форма частиц, не менее важным фактором является непосредственно их химический состав и присутствие хрома в решетке.

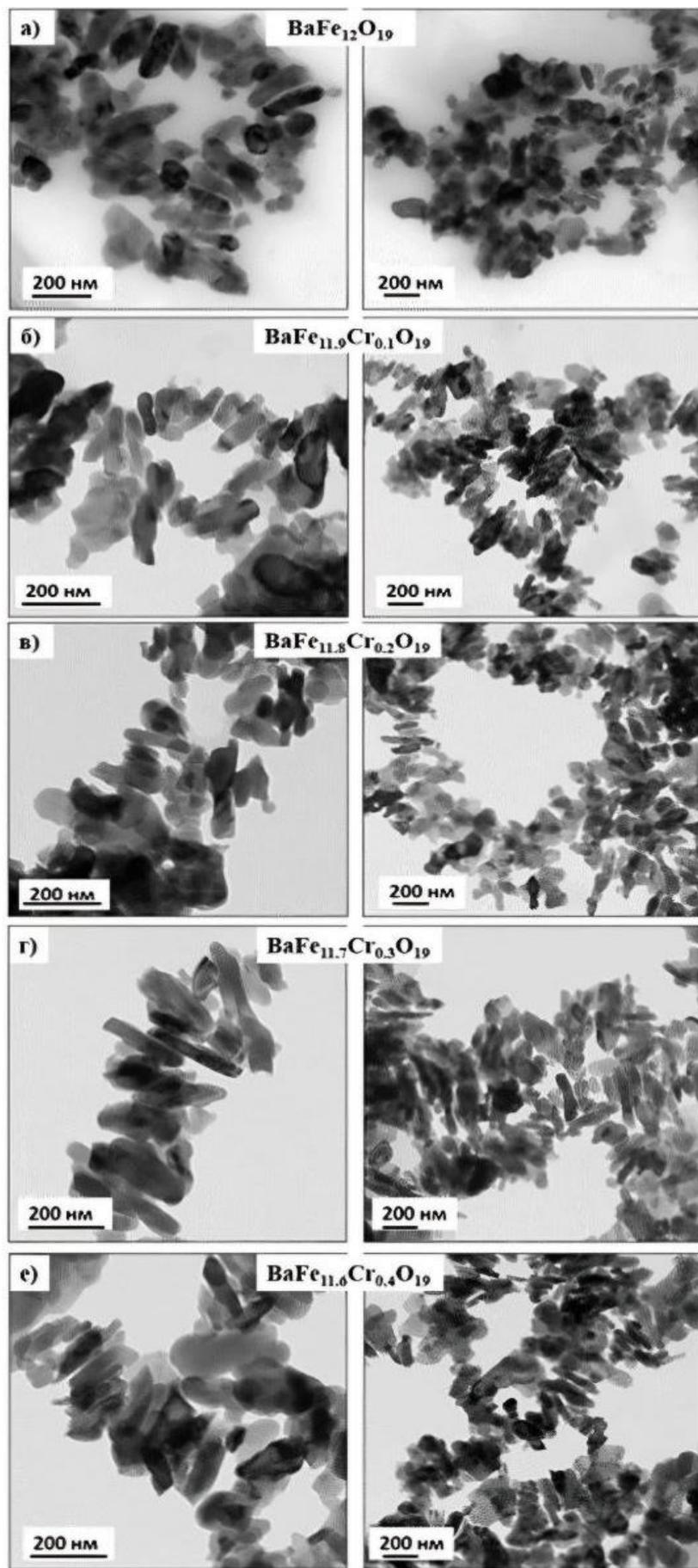


Рисунок 52 – ПЭМ-изображения образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$:
 а) $x = 0$; б) $x = 0.1$; в) $x = 0.2$; г) $x = 0.3$; е) $x = 0.4$

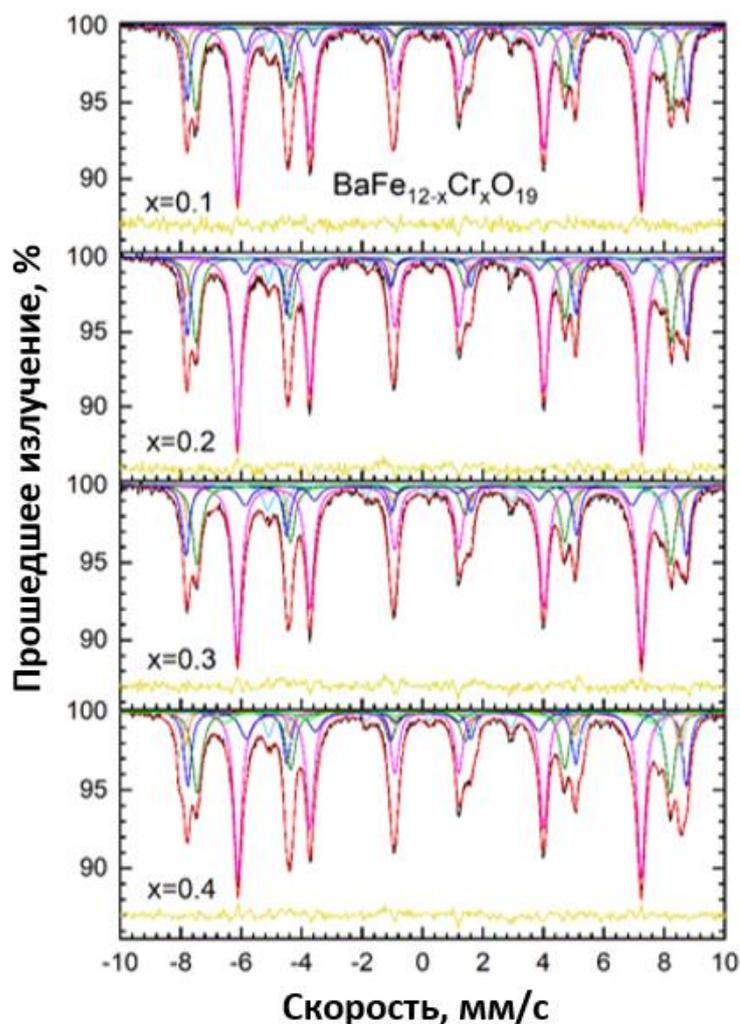


Рисунок 53 – Мессбауэровские спектры образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

Данные мессбауэровской спектроскопии для полученных образцов представлены на рис. 53 и в таблице 20. Спектр ВаМ аналогичен представленному в разделе 3.4.

В спектрах образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ наблюдается увеличение площади и уширению линий дополнительной компоненты $12k'$ более отчетлива. Это может быть связано с перекрытием компонент, связанных с позициями $12k$ на поверхности и $12k$ в объеме с нарушенными из-за присутствия хрома Fe-O-Fe связями. При увеличении x до 0.3 в спектре появляется еще один дополнительный секстет, обозначенный как НЭП по аналогии с предыдущими результатами и отражающий наличие нескольких перекрывающихся компонент, связанных с Fe^{3+} в позициях $2a$, $4f_1$ и $4f_2$ и имеющих хром в смежных позициях. Для образца с $x = 0.4$ также имеется дополнительный секстет, соответствующий фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

На основании анализа площадей секстетов можно сделать вывод, что Cr замещает железо в позициях $12k$. Это приводит к нарушению сильных взаимодействий $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Fe}_{4f1}$ и $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Fe}_{4f2}$ и образованию неэквивалентных положений $\text{Fe}_{4f1}\text{-O-Cr}_{12k}$ и $\text{Fe}_{4f2}\text{-O-Cr}_{12k}$, которые представлены в спектрах секстетом НЭП. Кроме того, как говорилось выше, хром должен

занимать некоторые позиции, соседствующие с 12k. Учитывая результаты магнитных измерений, это либо 4f₂, либо 4f₁. Однозначно установить это не представляется возможным из-за перекрытия секстетов 4f₂, 4f₁, 2a и НЭП. Согласно теории кристаллического поля, ионы Cr³⁺ имеют сильную предрасположенность занимать позиции октаэдрической координации [211]. Тогда можно сделать вывод, что хром занимает октаэдрические позиции 4f₂, а не тетраэдрические 4f₁. Действительно, в оксидных соединениях ионы Cr³⁺ почти исключительно занимают октаэдрические позиции, в то время как четырехкратная координация характерна для катионов Cr⁶⁺ [212].

Таблица 20. Мессбауэровские параметры спектров BaFe_{12-x}Cr_xO₁₉

X	Фаза/позиция	IS, мм/с	QS, мм/с	H _{eff} , кЭ	S, %	Г, мм/с
0	4f ₂	0.39	0.2	513	15.79	0.2576
	4f ₁	0.27	0.21	487	22.47	0.3493
	2a	0.34	0	507	5.79	0.2135
	2b	0.29	2.18	399	5.31	0.2737
	12k	0.36	0.42	413	48.02	0.327
	12k'	0.35	0.47	395	2.63	0.337
0.1	4f ₂	0.39	0.2	514	15.63	0.2709
	4f ₁	0.27	0.2	488	22.85	0.35
	2a	0.33	0.02	507	5.53	0.2185
	2b	0.28	2.17	401	5.65	0.3077
	12k	0.36	0.42	415	44.22	0.3358
	12k'	0.36	0.45	400	6.13	0.2952
0.2	4f ₂	0.38	0.19	513	16.09	0.2623
	4f ₁	0.27	0.21	488	21.7	0.3271
	2a	0.34	0.02	508	7.12	0.2307
	2b	0.28	2.18	402	5.16	0.2628
	12k	0.36	0.42	416	45.6	0.3119
	12k'	0.35	0.4	399	4.33	0.3377
0.3	4f ₂	0.38	0.15	514	14.68	0.2775
	4f ₁	0.27	0.21	487	21.16	0.3581
	2a	0.35	0.08	506	7.93	0.2511
	2b	0.28	2.17	403	5.92	0.3399
	12k	0.35	0.42	415	42.24	0.3322
	12k'	0.34	0.39	397	6.88	0.4529
	НЭП	0.33	-0.18	446	1.19	0.2134
0.4	4f ₂	0.39	0.19	512	15.55	0.2896
	4f ₁	0.28	0.2	486	20.32	0.3707
	2a	0.33	0.01	507	5.12	0.2198
	2b	0.28	2.18	401	4.7	0.2851
	12k	0.36	0.42	415	34.94	0.3114
	12k'	0.36	0.4	396	9.04	0.4917
	НЭП	0.42	0.21	438	4.31	0.581
	Fe ₂ O ₃	0.38	-0.22	515	7.02	0.2222

IS, QS, H_{eff}, Г и S – изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, эффективное магнитное поле на ядрах Fe⁵⁷, ширина линии и относительный вклад подспектра, соответственно.

В принципе, в данных экспериментальных условиях возможно, что какая-то часть ионов Cr^{3+} могла быть окислена до Cr^{6+} . В подтверждение этого предположения можно привести результаты изучения окисления Cr^{3+} в Cr-замещенных оксидах/оксигидроксидах железа в работе [213]. Было показано, что при нагревании гематита, гетита и ферригидрита до $800\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе Cr^{3+} окислялся до Cr^{6+} . Важно отметить, что в случае гематита и ферригидрита зависимость количества Cr^{6+} (в % от общего количества Cr) от температуры обработки имеет максимум. Другими словами, в подобных условиях превращение Cr^{3+} в Cr^{6+} обратимо, и только часть хрома остается в шестивалентном состоянии после воздействия высоких температур. В то же время, количество Cr^{6+} в гетите монотонно увеличивалось с ростом температуры, достигая практически 100% при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Различие в этих зависимостях интересно, поскольку при нагревании и гетит, и ферригидрит в итоге превращаются в гематит, поэтому при высоких температурах можно было бы ожидать одинаковых результатов для всех трех соединений. Авторы объяснили наблюдаемые различия тем, что в процессе превращения $\alpha\text{-FeOOH}$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуется множество пор и площадь поверхности такого гематита гораздо выше, чем у исходного, или полученного из ферригидрита. Большая площадь поверхности облегчает доступ атмосферного кислорода к материалу и окисление хрома происходит более эффективно. Не трудно заметить, что условия этого эксперимента и процесс получения $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ очень похожи. Так, после гидротермальной обработки был получен ферригидрит с включениями бария и хрома, который прокаливался на воздухе при $900\text{ }^\circ\text{C}$, в результате чего образовались субмикронные частицы гексаферрита с большой площадью поверхности. Поэтому можно предположить, что, по крайней мере, часть Cr^{3+} может быть преобразована в Cr^{6+} во время синтеза образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$. Кроме того, окисление хрома ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$) ранее уже регистрировалось в Cr-замещенных гексаферритах. Используя рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, авторы работы [214] наблюдали сосуществование Cr^{3+} и Cr^{6+} в ферритах $\text{SrFe}_{12-2x}\text{Cr}_x\text{In}_x\text{O}_{19}$. Кроме того, они обнаружили, что часть ионов Fe^{3+} была восстановлена до Fe^{2+} , что можно рассматривать как механизм компенсации заряда, связанный с алиовалентными замещениями ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$). Также некоторые признаки присутствия ионов Cr^{6+} в Cr^{3+} -замещенных гексаферритах можно найти в работе [203]. Фактически, авторы [203] не обсуждали возможность образования Cr^{6+} , однако наблюдали явный недостаток Fe в позициях $4f_1$ и сосуществование ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , что можно легко интерпретировать в случае присутствия в решетке Cr^{6+} , который занимает тетраэдры $4f_1$ и вынуждает железо менять степень окисления $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ для сохранения зарядового баланса.

Эти примеры убедительно доказывают, что в процессе синтеза $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ возможно окисление Cr^{3+} до Cr^{6+} . Однако этот процесс тяжело отследить, поскольку Cr^{6+} может

возникнуть на начальной стадии нагрева, а потом частично или полностью восстановиться до Cr^{3+} при дальнейшем повышении температуры. Как уже упоминалось ранее, чтобы уравновесить избыточный положительный заряд от Cr^{6+} , некоторые Fe^{3+} превращаются в Fe^{2+} . Однако альтернативным способом поддержания зарядового баланса является образование вакансий Fe^{3+} . В таком случае вытесненное железо должно образовать собственную фазу (например, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), чем и можно объяснить образование гематита, часто наблюдаемое при синтезе ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$.

В целом можно заключить, что в ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ возможно сосуществование ионов Cr^{3+} и Cr^{6+} , а также вакансий Fe^{3+} , которые, судя по результатам магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии, распределяются по позициям 12k, $4f_2$ и $4f_1$. По-видимому, наблюдаемое резкое уменьшение H_c связано с таким сложным состоянием этих ферритов. Действительно, известно, что вклад в значение константы анизотропии ионов железа в позиции 12k отрицательный, а в других позициях – положительный. В таком случае наблюдаемое в литературе увеличение коэрцитивной силы, сопровождающее замещение железа хромом, может быть объяснено предпочтением Cr^{3+} занимать октаэдры 12k. Поскольку в полученных в данной работе образцах при увеличении концентрации хрома недостаток железа также наблюдается и в других позициях ($4f_2$ и $4f_1$), то снижение коэрцитивной силы может быть объяснено уменьшением константы магнитокристаллической анизотропии (наряду с изменением морфологии кристаллитов).

3.6 Выводы к главе 3

В ходе работы с помощью метода гидротермального синтеза с последующим отжигом были получены замещенные гексаферриты бария различных составов. В результате исследования образцов было установлено:

1. В ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ ионы никеля преимущественно локализируются в кристаллографических позициях 12k. Это приводит к монотонному снижению магнитных характеристик (M_s , M_r , H_c) с ростом концентрации никеля в решетке феррита.
2. В ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ионы кобальта замещают железо во всех подрешетках. Магнитные характеристики Co-замещенных ферритов хуже, чем у $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Коэрцитивная сила ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ значительно ниже, чем у $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ для одних и тех же x (кроме $x = 0.1$) за счет того, что присутствие кобальта вызывает морфологические изменения частиц гексаферрита – их толщина значительно уменьшается, в то время как диаметр не меняется существенно.
3. Коэрцитивная сила однодоменной пластинчатой частицы гексаферрита бария монотонно уменьшается с ростом соотношения диаметра частицы к ее толщине.
4. В ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ алюминий преимущественно локализуется в позиции 12k. При этом магнитные свойства данных ферритов слабо отличаются при изменении x от 0 до 0.4. Вероятно, из-за особенностей технологии синтеза имеет место ограниченное вхождение алюминия в решетку феррита.
5. При синтезе $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ вероятно частичное окисление ионов Cr^{3+} до Cr^{6+} , а также образование вакансий Fe^{3+} , которые могут распределяться по позициям 12k, 4f₂ и 4f₁, что приводит к немонотонному виду зависимости намагниченности насыщения от x , а также существенному снижению коэрцитивной силы. Ионы хрома влияют на кинетику образования феррита таким образом, что получаемые кристаллиты $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ имеют меньшую толщину и больший диаметр по сравнению с $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

ГЛАВА 4. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

Полученные в предыдущих экспериментах порошки имеют относительно высокие значения коэрцитивной силы, превышающие 400 кА/м. Как уже говорилось ранее, такой материал можно использовать для создания постоянных магнитов с повышенными магнитными характеристиками. Однако обычно превращение подобных порошков в керамику приводит к заметному снижению H_c . Это явление связано со спеканием ферритов при повышенных температурах (около 1200 °С) в течение длительного времени, что приводит к значительному росту зерен и, как следствие, к потере наноструктурного состояния, обеспечивающего высокие значения коэрцитивной силы.

Для решения этой проблемы предлагается изготавливать наноструктурированную ферритовую керамику с использованием технологии жидкофазного спекания, позволяющей значительно снизить температуру и продолжительность спекания и тем самым ограничить рост зерен и сохранить исходную микроструктуру порошка.

Метод предполагает введение в исходный порошок небольшого количества вещества, плавящегося при предполагаемой температуре спекания феррита. Наиболее распространенными легкоплавкими добавками для ферритовой керамики являются оксид бора (с температурой плавления $T_{пл}=450$ °С) и оксид висмута ($T_{пл}=817$ °С), которые и были использованы в данной работе.

4.1 Методика синтеза образцов

Для спекания использовался порошок гексаферрита бария, полученный аналогично образцу ВаМ-9 в главе 2, промытому в 10% растворе хлороводорода.

Обычно доля легкоплавких добавок в исследованиях по жидкофазному спеканию не превышает 5 масс.%, а в среднем составляет 1 масс.%. Для изготовления образцов в данной работе использовались навески ферритов по 0.3 г. В этом случае масса добавки измеряется в сотых и тысячных долях грамма, что представляет собой несколько крупинок вещества. В такой конфигурации невозможно однородно распределить добавку среди частиц гексаферрита путем механического перемешивания. Для решения этой проблемы предлагается следующий способ внедрения добавки в порошок:

- 1) Подбирается вещество, которое растворяется в воде, не улетучивается при выпаривании в значительном количестве, но при более интенсивном термическом воздействии разлагается на летучие соединения и выбранную добавку. Так, для добавления оксида бора B_2O_3 использовалась борная кислота H_3BO_3 , которая при нагреве разлагается на B_2O_3 и H_2O . Для

добавления оксида висмута Bi_2O_3 использовался его нитрат $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, который при термической обработке разлагается на Bi_2O_3 , NO_2 и O_2 .

2) Нужное количество выбранного вещества полностью растворяется в небольшом, но достаточном количестве воды. В случае $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в раствор добавлялось некоторое количество уксусной кислоты для предотвращения образования нерастворимого нитрата висмута BiONO_3 .

3) Полученный раствор по каплям добавляется к порошку гексаферрита в таком количестве, при котором жидкость впитывается порошком и не скапливается на поверхности.

4) Порошок полностью высушивается (например, в сушильном шкафу при $80\text{ }^\circ\text{C}$) и тщательно перемешивается.

5) Процедуры 3) и 4) повторяются до тех пор, пока раствор с заданным количеством добавки полностью не израсходуется.

Схема данного процесса представлена на рисунке 54 на примере добавления борной кислоты. Подразумевается, что в ходе такого процесса борная кислота (или нитрат висмута) покрывает каждую частицу гексаферрита или большую их часть. После термической обработки частицы феррита будут покрыты оксидом бора (или оксидом висмута), который, за счет контакта с каждой частицей, должен более эффективно способствовать их спеканию (по сравнению с ферритами, в которые легкоплавкие добавки вводятся механически).

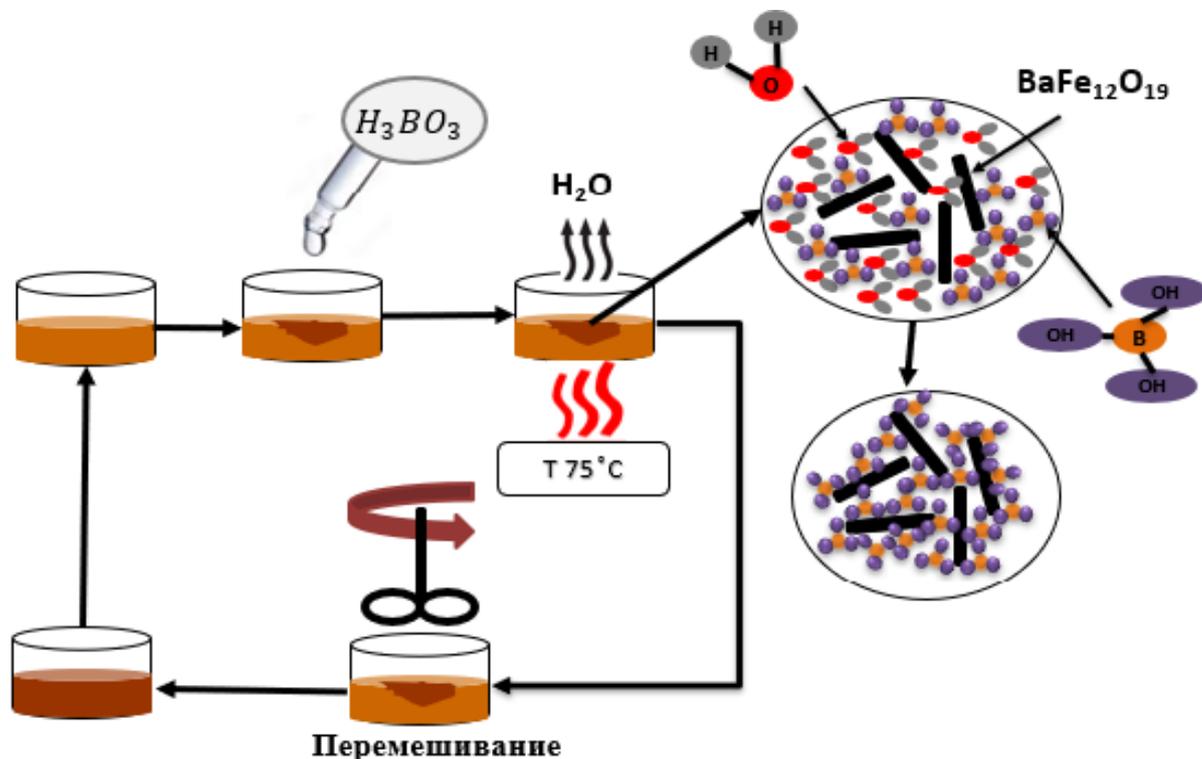


Рисунок 54 – Схема внедрения легкоплавкой добавки в порошок гексаферрита

4.2 Синтез и исследование гексаферритов бария, отожженных в присутствии борной кислоты

По методике, описанной в предыдущем разделе, были изготовлены порошки гексаферрита с добавкой 1, 3, 5 и 7 масс.% борной кислоты (H_3BO_3). Полученные смеси прессовали в пластины размером $1 \times 1 \text{ см}^2$ с помощью гидравлического пресса с усилием 8 тонн. Далее пластины отжигались на воздухе при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа со скоростью нагрева $5 \text{ }^\circ\text{/мин}$; охлаждение не контролировалось. Поскольку данные порошки мелкодисперсные, они должны спекаться легче за счет большой удельной поверхности. Кроме того, метод внедрения добавки также подразумевает более эффективное спекание. Таким образом, полученные материалы могут быть интересны не только в качестве наноструктурированной ферритовой керамики с большими значениями коэрцитивной силы, но и как ферриты для LTCC-технологии.

Чтобы оценить эффект легкоплавкой добавки на спекание ферритов дополнительно были изготовлены пластины из чистого порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ которые отжигались в течение 1 часа при температурах 900, 1000, 1100 и $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

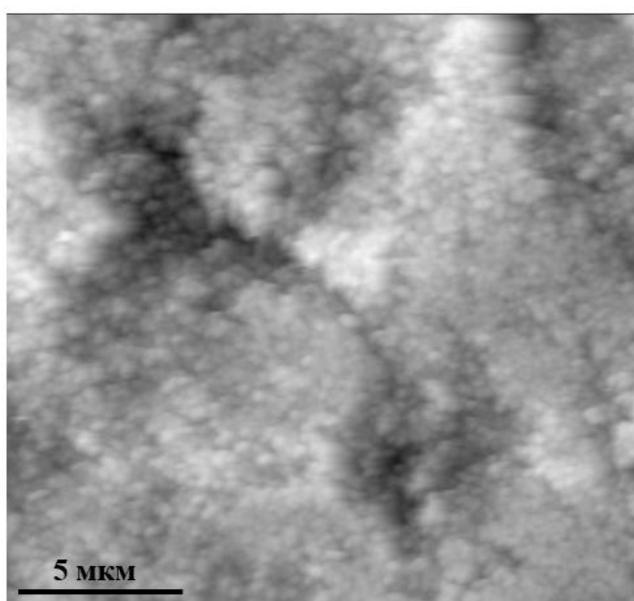
Пластины чистого гексаферрита, отожженные до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, не проявляли качественных различий. Как и до отжига, они имели коричневый цвет, соответствующий цвету исходного порошка, крошились, оставляли на бумаге черту и легко разламывались. Пластина, обработанная при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, проявила явные признаки спекания: наблюдалась усадка; цвет изменился на черный, соответствующий обычным ферритовым изделиям; образец не оставлял след на бумаге, а царапал ее. На рисунке 55 представлены АСМ-микрофотографии пластин, отожженных при 1100 и $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Как видно, даже при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ исходная микроструктура ферритового порошка сохраняется. При повышении температуры до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит значительный рост зерен, утрачивается однородность их размеров; такая микроструктура характерна для спеченных ферритов.

Введение в феррит борной кислоты существенно повлияло на качественные характеристики образцов. Несмотря на то, что данные пластины отжигались всего при $900 \text{ }^\circ\text{C}$, они имели черный цвет, характерный для спеченного феррита, а также были значительно прочнее, чем референтный образец чистого гексаферрита, отожженного при той же температуре. Тем не менее, полученные образцы разламывались гораздо легче, чем феррит, спеченный при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, после термической обработки значительно преобразилась поверхность пластин – на ней появились дефекты в виде кратеров и вздутий. Такие дефекты свидетельствуют о повышенном газовыделении, которое, очевидно, должно быть связано с разложением борной кислоты. В связи с этим легко предположить, что в объеме образцов будет присутствовать большое количество пор, которые ухудшают их механические и магнитные

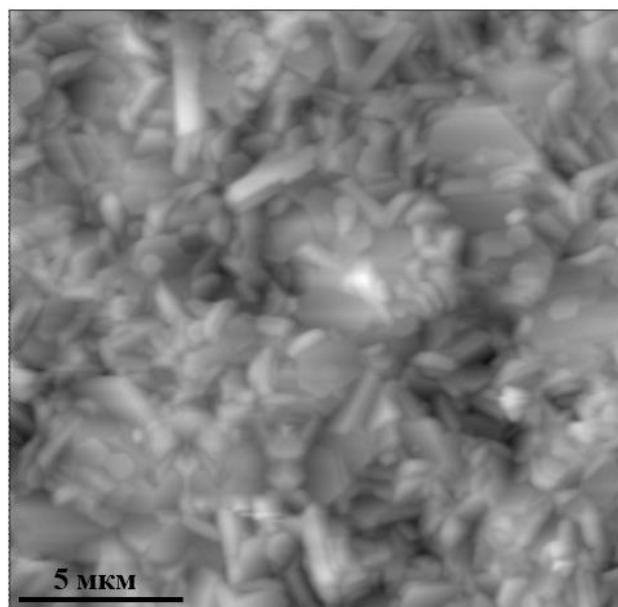
свойства. Такие материалы не представляют особой практической ценности, тем не менее, полезно изучить их подробнее, чтобы убедиться в общей состоятельности применяемого подхода.

На рисунке 56 показаны рентгеновские дифрактограммы пластин, полученных из смеси гексаферрита и борной кислоты, а также образца гексаферрита, спеченного при 1200 °С.

Как можно заметить, сама по себе температурная обработка не приводит к образованию дополнительных фаз в образце, а вот присутствие борной кислоты способствует формированию гематита. В принципе, выделение гематита часто наблюдается в ферритах, спекаемых с оксидом бора или борной кислотой. В диссертации [217] приводится фазовая диаграмма системы $BaO-Fe_2O_3-B_2O_3$, согласно которой из расплава $B_2O_3-BaFe_{12}O_{19}$ при любых условиях кристаллизуется гематит. Однако обращает на себя внимание количество образующегося гематита, непропорционально большее, чем количество добавленной борной кислоты, а тем более и оксида бора. С другой стороны, подобный эффект взаимодействия гексаферрита с оксидом бора уже наблюдался другими исследователями. Например, в работе [90] добавка к ферритизированной шихте гексаферрита 5 масс.% B_2O_3 привела к образованию порядка 50% гематита (по оценке интенсивности рефлексов на дифрактограмме). В данном исследовании аналогичный результат получен при добавлении 7 масс.% борной кислоты (или ≈ 3.9 масс.% оксида бора). Вероятно, меньшее количество оксида бора, потребовавшегося для образования сопоставимого количества гематита, обусловлено наноструктурным состоянием гексаферрита, повышающим его реакционную способность.



1100 °С



1200 °С

Рисунок 55 – АСМ-микротографии поверхности пластин ВаМ, спеченных без добавок

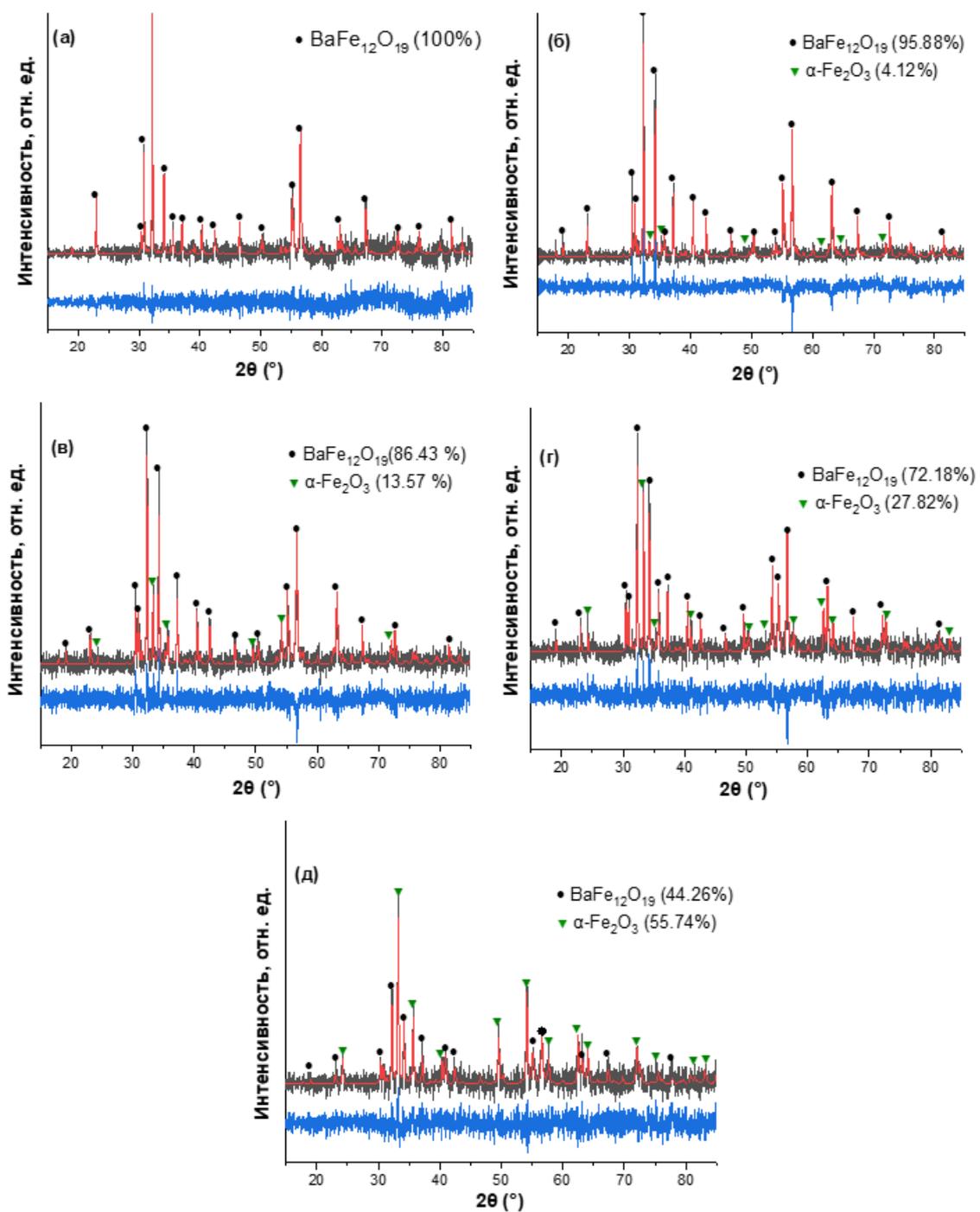


Рисунок 56 – Дифрактограммы образцов гексаферрита: (а) спеченного при 1200 °С и спеченных при 900 °С с добавкой 1 масс.% (б), 3 масс.% (в), 5 масс.% (г), 7 масс.% (д) борной кислоты

4.3 Синтез и исследование гексаферритов бария, отожженных в присутствии оксидов бора или висмута

Результаты предыдущего эксперимента показали, что внедрение легкоплавких добавок по методике, описанной в разделе 4.1 действительно способствует низкотемпературному спеканию наночастиц гексаферрита бария. Однако предложенный процесс требует некоторых модификаций, а именно:

1) предварительного прокаливания смеси частиц гексаферрита с прекурсором легкоплавкой добавки (борной кислотой или нитратом висмута) для предотвращения газовыделения при отжиге (спекании);

2) уменьшения количества реакционно-активных добавок (борной кислоты) для предотвращения образования побочных фаз.

С учетом этих положений были приготовлены смеси порошка гексаферрита бария с 0.5 масс.%, 1 масс.% и 3 масс.% борной кислоты (H_3BO_3) или нитрата висмута ($Bi(NO_3)_3$). Полученные смеси прокаливались при 350 °С и 750 °С для порошков с добавкой H_3BO_3 и $Bi(NO_3)_3$, соответственно. Эти температуры достаточны для полного разложения борной кислоты и нитрата висмута согласно литературным источникам [215, 216]. Из полученных смесей, аналогично образцам в разделе 4.2, прессовались и отжигались пластины.

Для облегчения описания результатов исследований полученные образцы обозначены следующим образом. Код образца включает название катиона металла в легкоплавкой добавке (Bi или B), за которым следует соответствующий массовый процент добавки (например, Bi-0.5, B-3 и т. д.).

Заметные различия между полученными образцами наблюдались даже визуально. Качественные характеристики пластин описаны в Таблице 21. Кроме того, в Таблице 21 представлены результаты измерений кажущейся плотности образцов, что позволяет количественно оценить влияние добавок на эффективность спекания ферритов. Примечательно, что во всех случаях, кроме образца B-3, плотность полученных ферритов составляла 83.3-88.8 % от теоретической плотности (5.27 г/см^3), что примерно на 10% выше, чем у контрольного образца, отожженного при 900 °С без добавок. Уже это позволяет предположить, что выбранные легкоплавкие добавки способствуют спеканию гексаферрита при температуре 900 °С.

Дифрактограммы полученных пластин показаны на рисунке 57. Для моделирования дифрактограмм образцов, содержащих B_2O_3 , были использованы две фазы: гексаферрит бария и гематит ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$). Несмотря на относительно небольшое количество гематита, наблюдаемое в пластинах B-0.5 и B-1 (~1.3 и 1.8 масс.%, соответственно), на дифрактограмме отчетливо различим его самый интенсивный пик (104). Для образца B-3 доля оксида железа заметно выше

и составляет 18.8 масс.%. По-видимому, пониженная плотность и цвет образца В-3 связаны с повышенной концентрацией гематита.

При использовании в качестве легкоплавкой добавки оксида висмута в образцах гексаферрита не наблюдалось образования сторонних фаз.

Микроструктура полученных пластин представлена на рисунке 58. Увеличение концентрации добавки в некоторых случаях приводит к заметному росту зерен, но их размеры не превышают 500 нм, а значит сохраняется и их однодоменное состояние [218].

Таблица 21. Плотность и качественные характеристики пластин $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Образец	Цвет	Усадка	Плотность, г/см^3
Референтный	Коричневый, соответствует цвету исходного порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Не наблюдается	4.12 ± 0.26
В-0.5	Темно-коричневый	Не наблюдается	4.39 ± 0.11
В-1	Черный	Наблюдается	4.51 ± 0.34
В-3	Мраморная текстура, черный с красно-коричневыми вкраплениями	Наблюдается	4.01 ± 0.13
Вi-0.5	Темно-коричневый	Наблюдается	4.68 ± 0.16
Вi-1	Черный	Наблюдается	4.56 ± 0.21
Вi-3	Черный	Наблюдается	4.50 ± 0.17

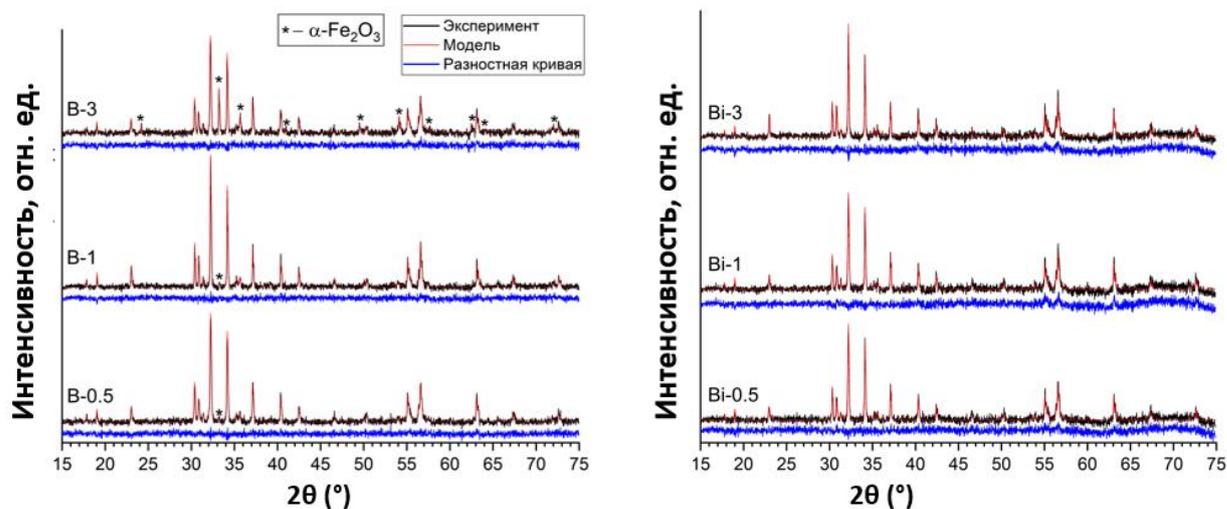


Рисунок 57 – Рентгеновские дифрактограммы пластин $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Петли магнитного гистерезиса изготовленных образцов и исходного порошка показаны на рисунке 59, а соответствующие им магнитные параметры представлены в таблице 22. В большинстве случаев расхождение значений M_s и M_r между спеченными образцами и порошком не превышает 5%. Исключением является образец В-3, характеризующийся существенно меньшей намагниченностью, что, очевидно, связано с наличием значительной доли слабомагнитного гематита. Зависимость M_s от количества легкоплавкой добавки немонотонна, что вызвано одновременным влиянием различных факторов. Так, повышению M_s

может способствовать обусловленное ростом кристаллитов уменьшение доли поверхностных атомов с нарушенными обменными взаимодействиями. С другой стороны, присутствие сторонних немагнитных фаз – непосредственно добавок, а также соединений, образующихся при термообработке – снижает намагниченность всего образца. Кроме того, часть ионов висмута и бора может входить в решетку гексаферрита [219, 220], что, в зависимости от их распределения по кристаллографическим позициям, потенциально может приводить как к уменьшению, так и к увеличению M_s . Таким образом, учитывая все эти факторы, становится крайне сложно однозначно выделить причины различий в значениях M_s полученных образцов.

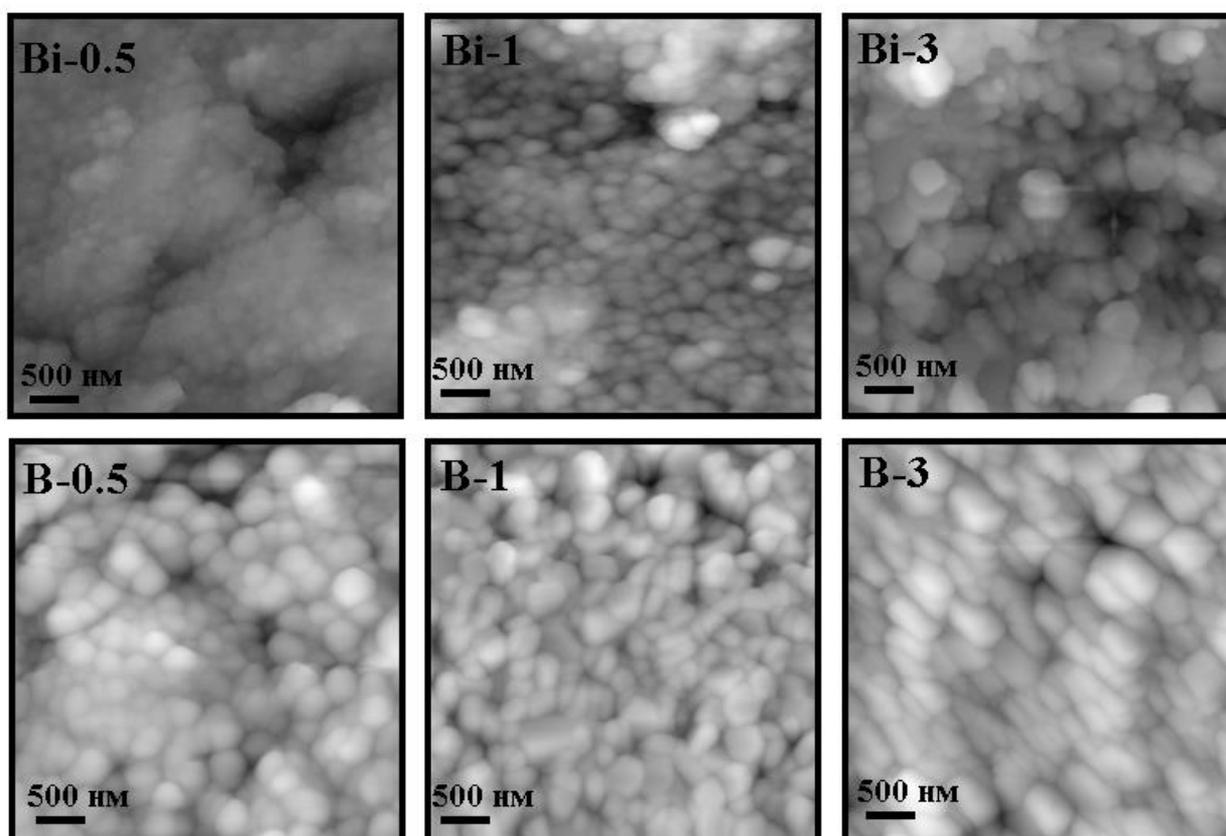


Рисунок 58 – АСМ-изображения поверхности пластин $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Таблица 22. Магнитные характеристики полученных образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Количество добавки, масс. %	Намагниченность насыщения, $\text{A}\cdot\text{M}^2/\text{кг}$		Остаточная намагниченность, $\text{A}\cdot\text{M}^2/\text{кг}$		Коэрцитивная сила, кА/м	
	H_3BO_3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	H_3BO_3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	H_3BO_3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
Порошок	65.88		34.25		447.94	
Референтный образец	66.47		33.17		408.95	
0.5	62.94	65.51	32.44	32.87	417.22	420.81
1	63.27	66.06	31.97	33.21	384.68	424.07
3	55.10	67.09	28.09	33.69	396.06	371.31

Коэрцитивная сила полученных ферритов также демонстрирует немонотонное изменение с увеличением концентрации легкоплавкой добавки. Примечательно, что референтная пластина демонстрирует снижение H_c на 8.7% по сравнению с порошком. Это несоответствие можно объяснить усилением контакта между частицами при прессовании, вследствие чего усиливаются магнитные взаимодействия между ними, а коэрцитивная сила уменьшается. Это явление проявляется во всех пластинах, в результате чего ни один из образцов не сохраняет значения H_c исходного порошка. Различия в величине коэрцитивной силы между пластинами с различными концентрациями и типами добавок могут быть обусловлены несколькими факторами, включая средний размер зерна, количество немагнитной фазы и плотность образца, которая отражает количество пор и степень контакта между частицами. Так, крайне выраженное увеличение размеров кристаллитов наблюдается у образца Vi-3 (рис. 58), что коррелирует с его наименьшим значением H_c . Образец В-3 также имеет значительное количество относительно крупных зерен, но демонстрирует заметно более высокую коэрцитивную силу, чем Vi-3. Это можно объяснить присутствием существенного количества гематита в пластине В-3. Выступая как слабомагнитная фаза, гематит препятствует взаимодействию частиц гексаферрита, что приводит к некоторому увеличению H_c [221]. Наибольшее значение коэрцитивной силы наблюдалось в образце Vi-1, что потенциально может быть связано не только с малым размером зерен феррита, но и с возможным наличием немагнитного «изолирующего» слоя Vi_2O_3 между ними.

Полученные результаты демонстрируют перспективность предлагаемого подхода по получению наноструктурированной керамики гексаферрита бария с высокой коэрцитивной силой из частиц, полученных гидротермальным методом синтеза.

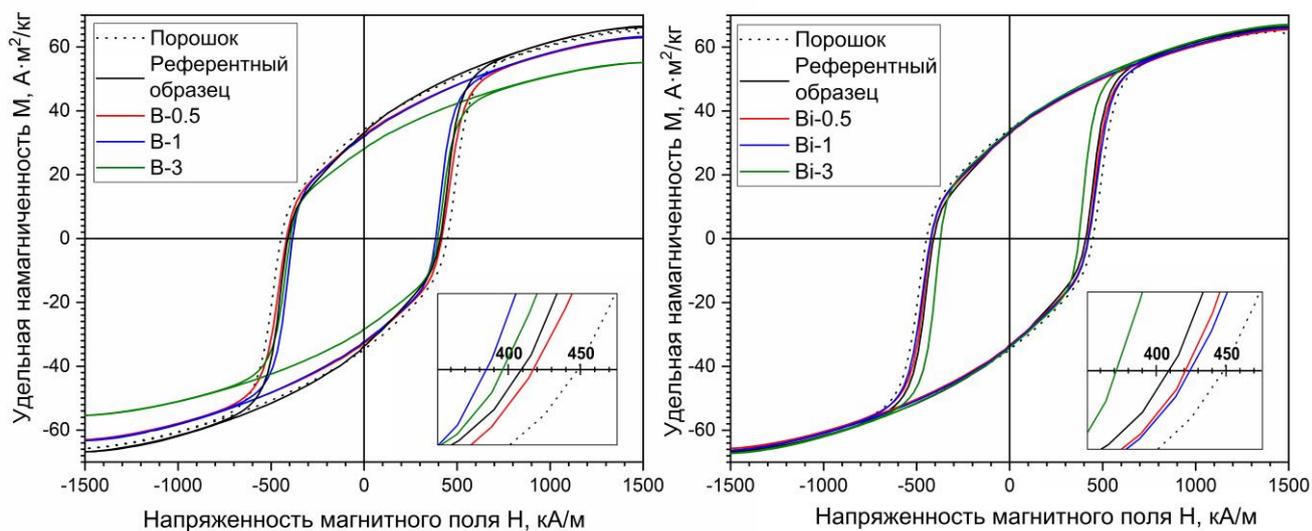


Рисунок 59 – Петли магнитного гистерезиса порошка $BaFe_{12}O_{19}$ и полученных пластин

4.4 Выводы к главе 4

В ходе исследования нанокерамики гексаферрита бария, синтезированной жидкофазным спеканием наночастиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, были сделаны следующие выводы:

1. Добавка к порошку гексаферрита V_2O_3 в виде борной кислоты H_3BO_3 способствует интенсификации спекания, но приводит к образованию в образцах макроскопических дефектов вследствие газовой выделения при разложении H_3BO_3 , а также к образованию гематита, количество которого положительно коррелирует с концентрацией оксида бора.
2. Введение в гексаферрит V_2O_3 (Bi_2O_3) в виде 0.5, 1 или 3 масс.% H_3BO_3 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) с последующим прокаливанием смеси и отжигом спрессованных порошков при $900\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению плотности образцов с 4.12 до 4.39-4.68 г/см³.
3. Обнаружено, что при жидкофазном спекании наночастиц ферритов их коэрцитивная сила уменьшается с 448 кА/м до 370-424 кА/м, что представляет собой снижение более чем на 5-15%. Несмотря на это, величина коэрцитивной силы сохраняется на уровне, заметно превышающем показатели большинства известных марок гексаферритов бария.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В работе впервые методом гидротермального синтеза получены наночастицы, наноразмерные порошки и нанокерамика гексагональных ферритов бария и стронция типа М с замещениями железа на ионы Ni, Co, Sr и изучена их кристаллическая и магнитная структура, магнитные свойства.
2. Гидротермальная обработка растворов солей бария\стронция и железа в щелочной среде при 180-230 °С в течение 4-12 ч приводит к образованию ферригидрита, а для образования гексаферрита необходим дополнительный отжиг полученных порошков при 900 °С в течение 1 ч, в результате которого формируются пластинчатые частицы с диаметром до 200 нм и толщиной около 60 нм.
3. Установлены оптимальные соотношения Fe/Ba=9 и Fe/Sr=7, позволяющие максимизировать выход гексаферритов при гидротермальном синтезе и, соответственно, минимизировать количество побочных фаз BaFe₂O₄/SrFeO₃ и α-Fe₂O₃.
4. В ферритах BaFe_{12-x}Ni_xO₁₉ с увеличением x монотонно снижаются все магнитные характеристики (M_s, M_r, H_c), что обусловлено замещениями ионов Fe³⁺ в позициях 12k ионами Ni²⁺ с меньшим магнитным моментом. Концентрация никеля не влияет на морфологию частиц гексаферрита бария.
5. Магнитные параметры ферритов BaFe_{12-x}Co_xO₁₉ в основном уменьшаются с повышением x. Отчасти это вызвано замещением ионов железа ионами кобальта с меньшим магнитным моментом во всех кристаллографических позициях. Кроме того, при x=0.3 происходит резкое снижение коэрцитивной силы с 460.9 кА/м (x=0.1) до 259.9 кА/м (x=0.3), что сопровождается и вызвано уменьшением толщины пластинчатых частиц до 15-20 нм и увеличением соотношения диаметра к толщине.
6. Коэрцитивная сила однодоменной пластинчатой частицы гексаферрита бария монотонно уменьшается с ростом отношения диаметра частицы к ее толщине, а также зависит от направления, в котором проводятся измерения намагниченности.
7. Ферриты BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ с x=0.1-0.4 незначительно отличаются по магнитным свойствам, морфологии кристаллитов и виду мессбауэровских и энергодисперсионных спектров, что обусловлено ограниченным вхождением алюминия в решетку феррита при синтезе гидротермальным методом.
8. Замещение железа хромом в ферритах BaFe_{12-x}Cr_xO₁₉ приводит к значительному снижению коэрцитивной силы, что обусловлено как изменением формы частиц – увеличением отношения диаметра к толщине – так и вероятным частичным окислением ионов Cr³⁺ до Cr⁶⁺ и образованием вакансий Fe³⁺, которые могут распределяться по

позициям $12k$, $4f_2$ и $4f_1$ и снижать магнитокристаллическую анизотропию.

9. Впервые изучено влияние легкоплавких добавок Bi_2O_3 и V_2O_3 на особенности спекания и свойства гексагональных ферритов, полученных методом гидротермального синтеза.
10. Установлено, что введение в гексаферрит V_2O_3 (или Bi_2O_3) в количестве менее 3 масс.% с последующим отжигом спрессованных заготовок при $900\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению плотности образцов с 4.12 до 4.39-4.68 г/см³. При этом коэрцитивная сила ферритов уменьшается с 448 кА/м до 370-424 кА/м, что представляет собой снижение более чем на 5-15%. Однако эта величина сохраняется на уровне, заметно превышающем показатели большинства известных марок гексаферритов бария.

Использованная литература

- [1] Adam J. D. et al. Ferrite devices and materials //IEEE transactions on microwave theory and techniques. – 2002. – Т. 50. – №. 3. – С. 721-737.
- [2] Le Breton J. M. Ferrite magnets: Properties and applications. – 2021.
- [3] Dumitru I., Caltun O. F. Ferrites use in magnetic recording //Ferrite Nanostructured Magnetic Materials. – Woodhead Publishing, 2023. – С. 733-745.
- [4] Abraime B. et al. Experimental and theoretical investigation of SrFe₁₂O₁₉ nanopowder for permanent magnet application //Ceramics International. – 2017. – Т. 43. – №. 17. – С. 15999-16006.
- [5] Aminoff G. Über ein neues oxydisches mineral aus långban.(Magnetoplumbit.) //Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar. – 1925. – Т. 47. – №. 3. – С. 283-289.
- [6] Adelskold V. Crystal structure of lead dodecairon (III) oxide //Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi A. – 1938. – Т. 12. – С. 1-9.
- [7] Went J. J. et al. Ferroxdure, eine Gruppe neuer Werkstoffe für Dauermagnete //Philips Technische Rundschau. – 1952. – Т. 13. – №. 12. – С. 361.
- [8] Wijn H. P. J. A New Method of Melting Ferromagnetic Semiconductors. BaFe₁₈O₂₇, a New Kind of Ferromagnetic Crystal with High Crystal Anisotropy //Nature. – 1952. – Т. 170. – №. 4330. – С. 707-708.
- [9] Jonker G. H., Wijn H. P. J., Braun P. B. Ferroxpiana, hexagonal ferromagnetic iron-oxide compounds for very high frequencies // Philips Tech. Rev. 1956. Т. 18.
- [10] Smit J., Wijn H. P. J. Ferrites, Philips Technical Library, Eindhoven //The Netherlands. – 1959. – С. 505.
- [11] Snoek J. L. Non Metallic Magnetic Material for High Frequencies. – 1946.
- [12] Li Z., Gao F. Chemical bond and hardness of M-, W-type hexagonal barium ferrites //Canadian Journal of Chemistry. – 2011. – Т. 89. – №. 5. – С. 573-576.
- [13] Matsumoto M., Morisako A., Takei S. Characteristics of Ba-ferrite thin films for magnetic disk media application //Journal of alloys and compounds. – 2001. – Т. 326. – №. 1-2. – С. 215-220.
- [14] Ram S., Bahadur D., Chakravorty D. Magnetic and microstructural studies of Ca-hexaferrite based glass-ceramics //Journal of non-crystalline solids. – 1988. – Т. 101. – №. 2-3. – С. 227-242.
- [15] Kolosov V. Y. et al. Combined TEM-AFM study of “transrotational” spherulites growing in thin amorphous films //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2007. – Т. 71. – №. 10. – С. 1442-1446.
- [16] Singh V. P. et al. A current review on the synthesis and magnetic properties of M-type hexaferrites material //World Journal of Condensed Matter Physics. – 2018. – Т. 8. – №. 02. – С. 36.

- [17] Maltoni P. et al. Complex correlations between microstructure and magnetic behavior in SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoparticles //Scientific reports. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 1-8.
- [18] Brawn R. B. The crystal structure of a new group of ferromagnetic compounds //Philips Res. Rep. – 1957. – Т. 12. – С. 491-548.
- [19] Jasrotia R. et al. Analysis of Cd²⁺ and In³⁺ ions doping on microstructure, optical, magnetic and mo'ssbauer spectral properties of sol-gel synthesized BaM hexagonal ferrite based nanomaterials //Results in Physics. – 2019. – Т. 12. – С. 1933-1941.
- [20] Kreisel J. et al. An investigation of the magnetic anisotropy change in BaFe_{12-2x}Ti_xCo_x O₁₉ single crystals //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2001. – Т. 224. – №. 1. – С. 17-29.
- [21] Zi Z. F. et al. Structural and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – Т. 320. – №. 21. – С. 2746-2751.
- [22] Kaur B. et al. Modifications in magnetic anisotropy of M-type strontium hexaferrite crystals by swift heavy ion irradiation //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2006. – Т. 305. – №. 2. – С. 392-402.
- [23] Semaida A. M. et al. Impact of Nd³⁺ substitutions on the structure and magnetic properties of nanostructured SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite //Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – №. 19. – С. 3452.
- [24] Ranga R. et al. Ferrite application as an electrochemical sensor: a review //Materials Characterization. – 2021. – Т. 178. – С. 111269.
- [25] Pullar R. C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics //Progress in Materials Science. – 2012. – Т. 57. – №. 7. – С. 1191-1334.
- [26] Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практическое применение //Монография/Я. Смит, Х. Вейн.–М.: Издательство иностранной литературы. – 1962.
- [27] Pereira F. M. M., Sombra A. S. B. A review on Ba_xSr_{1-x}Fe₁₂O₁₉ hexagonal ferrites for use in electronic devices //Solid State Phenomena. – 2013. – Т. 202. – С. 1-64.
- [28] Hessian M. M. et al. Synthesis and magnetic properties of strontium hexaferrite from celestite ore //Journal of alloys and compounds. – 2009. – Т. 476. – №. 1-2. – С. 373-378.
- [29] Harris V. G. Modern microwave ferrites //IEEE Transactions on Magnetism. – 2011. – Т. 48. – №. 3. – С. 1075-1104.
- [30] Pullar R. C., Bdikin I. K., Bhattacharya A. K. Magnetic properties of randomly oriented BaM, SrM, Co₂Y, Co₂Z and Co₂W hexagonal ferrite fibres //Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Т. 32. – №. 4. – С. 905-913
- [31] Pullar R. C., Appleton S. G., Bhattacharya A. K. The manufacture, characterisation and microwave properties of aligned M ferrite fibres //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1998. – Т. 186. – №. 3. – С. 326-332.

- [32] Труханов А. В. и др. Мессбауэровские исследования и микроволновые свойства гексаферритов бария с замещением ионами Al^{3+} и In^{3+} //Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – №. 9. – С. 1723-1732.
- [33] Matijevic E. Uniform colloidal barium ferrite particles //Journal of colloid and interface science. – 1987. – Т. 117. – №. 2. – С. 593-595.
- [34] Pullar R. C., Taylor M. D., Bhattacharya A. K. Novel aqueous sol–gel preparation and characterization of barium M ferrite, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ fibres //Journal of materials science. – 1997. – Т. 32. – С. 349-352.
- [35] Pullar R. C., Taylor M. D., Bhattacharya A. K. Magnetic Co_2Y ferrite, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ fibres produced by a blow spun process //Journal of materials science. – 1997. – Т. 32. – С. 365-368.
- [36] Pullar R. C., Taylor M. D., Bhattacharya A. K. Aligned hexagonal ferrite fibres of Co_2W , $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ produced from an aqueous sol–gel process //Journal of materials science. – 1997. – Т. 32. – С. 873-877.
- [37] Pullar R. C. et al. The manufacture and characterisation of aligned fibres of the ferroxplana ferrites Co_2Z , 0.67% CaO-doped Co_2Z , Co_2Y and Co_2W //Journal of Magnetism and Magnetic materials. – 1998. – Т. 186. – №. 3. – С. 313-325.
- [38] Pullar R. C., Bhattacharya A. K. The synthesis and characterisation of Co_2X ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$) and Co_2U ($\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$) ferrite fibres, manufactured from a sol-gel process //Journal of materials science. – 2001. – Т. 36. – С. 4805-4812.
- [39] Pullar R. C., Taylor M. D., Bhattacharya A. K. A halide free route to the manufacture of microstructurally improved M ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) fibres //Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Т. 22. – №. 12. – С. 2039-2045.
- [40] Mee C. D., Jeschke J. C. Single-Domain Properties in Hexagonal Ferrites //Journal of Applied Physics. – 1963. – Т. 34. – №. 4. – С. 1271-1272.
- [41] Haneda K., Miyakawa C., Kojima H. Preparation of High-Coercivity $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ //Journal of the American Ceramic Society. – 1974. – Т. 57. – №. 8. – С. 354-357.
- [42] Yamamoto H. et al. Magnetic properties of Sr-M ferrite fine particles //Le Journal de Physique IV. – 1997. – Т. 7. – №. C1. – С. C1-535-C1-536.
- [43] Bagul A.G., et al. Ferrites: Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites, Kyoto and Tokyo, – 1992, – С. 109.
- [44] Takada T., Kiyama M. Proceedings of the International Conference of Ferrites, Kyoto. – 1970. – С. 96.
- [45] Ataie A. et al. Effect of hydrothermal synthesis environment on the particle morphology, chemistry and magnetic properties of barium hexaferrite //Journal of materials science. – 1995. – Т. 30. – С. 5600-5606.

- [46] Lee J. H. et al. Preparation of single crystallites of barium ferrite by hydrothermal synthesis //Le Journal de Physique IV. – 1997. – T. 7. – №. C1. – C. C1-751-C1-752.
- [47] Ghoneim A. I. Applications of Nano-Ferrites in Medicine //Applications of Ferrites. – IntechOpen, 2024.
- [48] Mertelj A. et al. Ferromagnetism in suspensions of magnetic platelets in liquid crystal //Nature. – 2013. – T. 504. – №. 7479. – C. 237-241.
- [49] Ferik G. et al. Monolithic magneto-optical nanocomposites of barium hexaferrite platelets in PMMA //Scientific reports. – 2015. – T. 5. – №. 1. – C. 11395.
- [50] Rožič B. et al. Mixtures of magnetic nanoparticles and the ferroelectric liquid crystal: New soft magnetoelectrics //Ferroelectrics. – 2012. – T. 431. – №. 1. – C. 150-153.
- [51] Tyagi S., Agarwala R. C., Agarwala V. Microwave absorption and magnetic studies of strontium hexaferrites nanoparticles synthesized by modified flux method //Journal of Nano Research. – 2010. – T. 10. – C. 19-27.
- [52] Полунов Ю. «Подари мне кольцо ...» // PC Week/Re. – 2007. – №. 42 (600).
- [53] Sui X. et al. Barium ferrite thin-film recording media //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1996. – T. 155. – №. 1-3. – C. 132-139.
- [54] Furrer S. et al. 317 Gb/in² Recording Areal Density on Strontium Ferrite Tape //IEEE Transactions on Magnetics. – 2021. – T. 57. – №. 7. – C. 1-11.
- [55] Lisjak D., Ovtar S. The alignment of barium ferrite nanoparticles from their suspensions in electric and magnetic fields //The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – T. 117. – №. 6. – C. 1644-1650.
- [56] Herrault F. et al. Synthesis and binder-free assembly of SrFe₁₂O₁₉ nano-platelets for wafer-scale patterning of magnetic components //Microelectronic Engineering. – 2021. – T. 236. – C. 111467.
- [57] Liu X. et al. Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1999. – T. 195. – №. 2. – C. 452-459.
- [58] Liu Y. et al. Efficiency and purity control in the preparation of pure and/or aluminum-doped barium ferrites by hydrothermal methods using ferrous ions as reactants //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2010. – T. 322. – №. 3. – C. 366-374.
- [59] Drofenik M. et al. Hydrothermal synthesis of Ba-hexaferrite nanoparticles //Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – T. 90. – №. 7. – C. 2057-2061.
- [60] Wang M. L., Shih Z. W., Lin C. H. Reaction mechanism of producing barium hexaferrites from γ -Fe₂O₃ and Ba(OH)₂ by hydrothermal method //Journal of crystal growth. – 1991. – T. 114. – №. 3. – C. 435-445.
- [61] Barb D. et al. Preparation of barium hexaferrite by a hydrothermal method: structure and magnetic properties //Journal of materials science. – 1986. – T. 21. – C. 1118-1122.

- [62] Eikeland A. Z., Hölscher J., Christensen M. Hydrothermal synthesis of SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles: effect of the choice of base and base concentration //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2021. – T. 54. – №. 13. – C. 134004.
- [63] Zhao L. et al. Hydrothermal synthesis of pure BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoplatelets under high alkaline system //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – T. 332. – C. 44-47.
- [64] Coey J. M. D. Permanent magnet applications //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – T. 248. – №. 3. – C. 441-456.
- [65] Behera P., Ravi S. Effect of Ni doping on structural, magnetic and dielectric properties of M-type barium hexaferrite //Solid State Sciences. – 2019. – T. 89. – C. 139-149.
- [66] Manglam M. K., Kar M. Effect of Gd doping on magnetic and MCE properties of M-type barium hexaferrite //Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – T. 899. – C. 163367.
- [67] Bhandari S. C. et al. Magnetic and Mössbauer Effect Study of Ca-Sc Co-doped M-Type Strontium Hexaferrite //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2021. – T. 34. – №. 10. – C. 2551-2564.
- [68] Ghzaïel T. B. et al. Effect of non-magnetic and magnetic trivalent ion substitutions on BaM-ferrite properties synthesized by hydrothermal method //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – T. 671. – C. 245-253.
- [69] Ashiq M. N. et al. Synthesis, magnetic and dielectric properties of Er–Ni doped Sr-hexaferrite nanomaterials for applications in High density recording media and microwave devices //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2012. – T. 324. – №. 1. – C. 15-19.
- [70] Zhang W. et al. Magnetic properties of Co–Ti substituted barium hexaferrite //Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – T. 546. – C. 234-238.
- [71] Zhou Z. et al. Preparation and magnetic properties of Nd–Co-substituted M-type strontium ferrite by microwave-assisted synthesis method //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2015. – T. 28. – C. 1773-1778.
- [72] Zhong L. et al. Synergetic effect of site-controlled two-step Ca doping on magnetic and electrical properties of M-type strontium hexaferrites //Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – T. 43. – №. 13. – C. 5521-5529.
- [73] Pawar R. A. et al. Influence of cerium ions on structure-dependent magnetic properties of Ba–Sr M-type hexaferrite nanocrystals //Journal of Rare Earths. – 2024. – T. 42. – №. 2. – C. 364-372.
- [74] Bierlich S. et al. Low-temperature sintering and magnetic properties of Sc-and In-substituted M-type hexagonal barium ferrites for microwave applications //Materials Research Bulletin. – 2017. – T. 86. – C. 19-23.
- [75] Zi Z. F. et al. Effects of Ce–Co substitution on the magnetic properties of M-type barium hexaferrites //Solid State Communications. – 2012. – T. 152. – №. 10. – C. 894-897.

- [76] Dixit V. et al. Effect of ionic substitutions on the magnetic properties of strontium hexaferrite: A first principles study //AIP Advances. – 2017. – T. 7. – №. 11.
- [77] Godara S. K. et al. Tailoring the magnetic properties of M-type strontium ferrite with synergistic effect of co-substitution and calcinations temperature //Journal of Asian Ceramic Societies. – 2021. – T. 9. – №. 2. – C. 686-698.
- [78] Lohmaah A. et al. Magnetic properties and morphology copper-substituted barium hexaferrites from sol-gel auto-combustion synthesis //Materials. – 2021. – T. 14. – №. 19. – C. 5873.
- [79] Dairy A. R. A., Al-Hmoud L. A., Khatatbeh H. A. Magnetic and structural properties of barium hexaferrite nanoparticles doped with titanium //Symmetry. – 2019. – T. 11. – №. 6. – C. 732.
- [80] Lemoisson F., Froyen L. Understanding and improving powder metallurgical processes //Fundamentals of metallurgy. – Woodhead Publishing, 2005. – C. 471-502.
- [81] Farries K. W. et al. Sintered or melted regolith for lunar construction: State-of-the-art review and future research directions //Construction and Building Materials. – 2021. – T. 296. – C. 123627.
- [82] Testa D. et al. Prototyping a high-frequency inductive magnetic sensor using the nonconventional, low-temperature co-fired ceramic technology for use in ITER //Fusion Science and Technology. – 2011. – T. 59. – №. 2. – C. 376-396.
- [83] Fang T. T., Hwang J. B., Shiau F. S. The role of silica in sintering barium ferrite //Journal of materials science letters. – 1989. – T. 8. – C. 1386-1388.
- [84] Chien Y. T., Ko Y. C. The effect of silica characterization on the microstructure of BaFe₁₂O₁₉ ferrites //Journal of materials science. – 1990. – T. 25. – C. 1711-1714.
- [85] Taguchi H. Recent improvements of ferrite magnets //Le Journal de Physique IV. – 1997. – T. 7. – №. C1. – C. C1-299-C1-302.
- [86] Hussain S. et al. The effect of SiO₂ addition on structural, magnetic and electrical properties of strontium hexa-ferrites //Journal of crystal growth. – 2006. – T. 297. – №. 2. – C. 403-410.
- [87] Özkan O. T., Erkalfa H., Yildirim A. The effect of B₂O₃ addition on the direct sintering of barium hexaferrite //Journal of the European Ceramic Society. – 1994. – T. 14. – №. 4. – C. 351-358.
- [88] Ram S. Crystallisation of BaFe₁₂O₁₉ hexagonal ferrite with an aid of B₂O₃ and the effects on microstructure and magnetic properties useful for permanent magnets and magnetic recording devices //Journal of magnetism and magnetic materials. – 1989. – T. 82. – №. 1. – C. 129-150.
- [89] Topal U. Evolution of structural and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ with B₂O₃ addition //Chinese Physics Letters. – 2010. – T. 27. – №. 11. – C. 117503.
- [90] Topal U. A simple synthesis route for high quality BaFe₁₂O₁₉ magnets //Materials Science and Engineering: B. – 2011. – T. 176. – №. 18. – C. 1531-1536.
- [91] Kostishyn V. G. et al. Synthesis and multiferroic properties of M-type SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite ceramics //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 645. – C. 297-300.

- [92] Sari A. Y. et al. Investigation on the Effect of B_2O_3 Additive on Microstructure and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite //Advanced Materials Research. – 2015. – T. 1123. – C. 65-68.
- [93] Sebayang P. et al. Characteristics of B_2O_3 and Fe added into $BaFe_{12}O_{19}$ permanent magnets prepared at different milling time and sintering temperature //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2016. – T. 1711. – №. 1.
- [94] Chanda S. et al. Role of Bi_2O_3 and ZrO_2 additives and sintering temperature on cation distribution in barium hexaferrites: an estimation from Neel's sub-lattice theory //Applied Physics A. – 2020. – T. 126. – C. 1-10.
- [95] Wu C. et al. Low-temperature sintering of barium hexaferrites with Bi_2O_3/CuO additives //IEEE Transactions on Magnetics. – 2015. – T. 51. – №. 11. – C. 1-4.
- [96] Dai Y. et al. Influences of different Bi_2O_3 additive amounts on static magnetic characteristics, micromorphology and ferromagnetic resonance linewidth of M-type Sr hexaferrites //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – T. 540. – C. 168443.
- [97] Lim E. S., Mun K. R., Kang Y. M. Effect of Bi_2O_3 , $MnCO_3$ additives on the structure and magnetic properties of M-type Sr-hexaferrites //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – T. 464. – C. 26-30.
- [98] Li J. et al. Bi_2O_3 adjusting equivalent permeability and permittivity of M-type barium ferrite for antenna substrate application //Materials Research Express. – 2019. – T. 6. – №. 5. – C. 056113.
- [99] Vu H. et al. CuO -based sintering aids for low temperature sintering of $BaFe_{12}O_{19}$ ceramics //Journal of Asian Ceramic Societies.– 2013. – T. 1. – №. 2. – C. 170-177.
- [100] Fisher J. G. et al. Use of Vanadium Oxide as a Liquid Phase Sintering Aid for Barium Hexaferrite //Journal of Magnetism. – 2018. – T. 23. – №. 3. – C. 409-415.
- [101] Awadallah A. et al. Structural and magnetic properties of vanadium doped M-type barium hexaferrite ($BaFe_{12-x}V_xO_{19}$) //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2015. – T. 92. – №. 1. – C. 012006.
- [102] Jing Y. et al. Hydrothermal synthesis and competitive growth of flake-like M-type strontium hexaferrite //RSC advances. – 2019. – T. 9. – №. 57. – C. 33388-33394.
- [103] Hähsler M. et al. Sc-doped barium hexaferrite nanodiscs: Tuning morphology and magnetic properties //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – T. 500. – C. 166349.
- [104] Okada S., Takagi K., Ozaki K. Synthesis of submicron-sized acicular goethite and platelet-like hematite particles and dependence of magnetic properties of α -Fe particles on their shape and size //Materials Chemistry and Physics. – 2016. – T. 171. – C. 171-177.
- [105] Jean M. et al. Synthesis and characterization of $SrFe_{12}O_{19}$ powder obtained by hydrothermal process //Journal of Alloys and compounds. – 2010. – T. 496. – №. 1-2. – C. 306-312.

- [106] Liu C. et al. Effect of the Fe/Ba ratio and sintering temperature on microstructure and magnetic properties of barium ferrites prepared by hydrothermal method //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2018. – T. 31. – C. 933-937.
- [107] Makovec D. et al. Discrete evolution of the crystal structure during the growth of Ba-hexaferrite nanoplatelets //Nanoscale. – 2018. – T. 10. – №. 30. – C. 14480-14491.
- [108] Makovec D. et al. Structural properties of ultrafine Ba-hexaferrite nanoparticles //Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – T. 196. – C. 63-71.
- [109] Dudziak S. et al. Pseudo-superparamagnetic behaviour of barium hexaferrite particles //RSC advances. – 2020. – T. 10. – №. 32. – C. 18784-18796.
- [110] Xia A. et al. Hexagonal SrFe₁₂O₁₉ ferrites: Hydrothermal synthesis and their sintering properties //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2013. – T. 332. – C. 186-191.
- [111] Vijayalakshmi A. Magnetic properties of nanoscale BaFe₁₂O₁₉ particles //Materials Transactions, JIM. – 1999. – T. 40. – №. 10. – C. 1084-1091.
- [112] Knyazev Y. V. et al. Interparticle magnetic interactions in synthetic ferrihydrite: Mössbauer spectroscopy and magnetometry study of the dynamic and static manifestations //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 889. – C. 161623.
- [113] Siddique M., Ahmed E., Butt N. M. Particle size effect on Mössbauer parameters in γ -Fe₂O₃ nanoparticles //Physica B: Condensed Matter. – 2010. – T. 405. – №. 18. – C. 3964-3967.
- [114] Vaughan G. M. Application of Analytical Electron Microscopy to the Physical and Chemical Characterisation of Ferrihydrites : дис. – University of Leeds, 2017.
- [115] Murad E. Mossbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents //Clay Minerals. – 2010. – T. 45. – №. 4. – C. 413-430.
- [116] Mahmood S. et al. Tuning the magnetic properties of M-type hexaferrites //arXiv preprint arXiv:1707.07243. – 2017.
- [117] Melzer K., Martin A. A mössbauer study of the reaction between barium carbonate and iron (III) oxide //Physica Status Solidi A. – 1988. – T. 107. – №. 2. – C. K163-K168.
- [118] Haberey F., Kockel A. The formation of strontium hexaferrite SrFe₁₂O₁₉ from pure iron oxide and strontium carbonate //IEEE Transactions on Magnetics. – 1976. – T. 12. – №. 6. – C. 983-985.
- [119] Robbins S. A. et al. Some observations on the use of strontium carbonate as a temperature standard for DTA //Thermochimica acta. – 1995. – T. 269. – C. 43-49.
- [120] Abdel-Khalek E. K. et al. Synthesis and characterization of SrFeO_{3- δ} nanoparticles as antimicrobial agent //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. – T. 97. – C. 27-38.
- [121] Rybchenko O. G. et al. Effect of the Oxygen Content on the Local Environment of Fe Atoms in Anion-Deficient SrFeO_{3- δ} //Physics of the Solid State. – 2019. – T. 61. – №. 6.

- [122] Hodges J. P. et al. Evolution of oxygen-vacancy ordered crystal structures in the perovskite series $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n= 2, 4, 8,$ and ∞), and the relationship to electronic and magnetic properties //Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – T. 151. – №. 2. – C. 190-209.
- [123] Van Berkum J. G. M. et al. Applicabilities of the Warren–Averbach analysis and an alternative analysis for separation of size and strain broadening //Journal of applied crystallography. – 1994. – T. 27. – №. 3. – C. 345-357.
- [124] Takeda Y. et al. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system, SrFeO_x ($2.5 \leq x \leq 3.0$) //Journal of Solid State Chemistry. – 1986. – T. 63. – №. 2. – C. 237-249.
- [125] Roberts A. P., Cui Y., Verosub K. L. Wasp-waisted hysteresis loops: Mineral magnetic characteristics and discrimination of components in mixed magnetic systems //Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 1995. – T. 100. – №. B9. – C. 17909-17924.
- [126] Makovec D. et al. A new polymorph of strontium hexaferrite stabilized at the nanoscale //CrystEngComm. – 2020. – T. 22. – №. 42. – C. 7113-7122.
- [127] Dong S., Lin C., Meng X. One-pot synthesis and microwave absorbing properties of ultrathin $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanosheets //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – T. 783. – C. 779-784.
- [128] Grindi B. et al. M- $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and ferrihydrite-like ultrathin nanoplatelets as building blocks for permanent magnets: HAADF-STEM study and magnetic properties //Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – T. 264. – C. 124-133.
- [129] Gonzalez F. N. T. et al. Reducing the crystallite and particle size of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ with PVA by high energy ball milling //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – T. 771. – C. 464-470.
- [130] Najmi M., Poix P., Bernier J. C. Synthesis and properties of acicular barium hexaferrite //Le Journal de Physique Colloques. – 1988. – T. 49. – №. C8. – C. C8-839-C8-840.
- [131] Topal U. Towards Further Improvements of the Magnetization Parameters of B_2O_3 -Doped $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Particles: Etching with Hydrochloric Acid //Journal of superconductivity and novel magnetism. – 2012. – T. 25. – C. 1485-1488.
- [132] Korovushkin V. V. et al. Correlation between the Chemical Composition, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Hexagonal Barium Ferrite with Zn^{2+} Heterovalent Substitution //Inorganic Materials. – 2020. – T. 56. – C. 707-715.
- [133] Korovushkin V. V. et al. Structural and Magnetic Properties of a $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ Substituted Hexagonal Ferrite //Inorganic Materials. – 2019. – T. 55. – C. 1007-1013.
- [134] Trukhanov A. V. et al. Strong correlation between magnetic and electrical subsystems in diamagnetically substituted hexaferrites ceramics //Ceramics International. – 2017. – T. 43. – №. 7. – C. 5635-5641.
- [135] Trukhanov A. V. et al. Influence of the charge ordering and quantum effects in heterovalent substituted hexaferrites on their microwave characteristics //Journal of Alloys and Compounds. –

2019. – T. 788. – C. 1193-1202.

[136] Ounnunkad S. Improving magnetic properties of barium hexaferrites by La or Pr substitution //Solid State Communications. – 2006. – T. 138. – №. 9. – C. 472-475.

[137] Mahmood S. et al. Structural and magnetic properties of Mo-Zn substituted ($\text{BaFe}_{12-4x}\text{Mo}_x\text{Zn}_{3x}\text{O}_{19}$) M-type hexaferrites //Material Science Research India. – 2014. – T. 11. – №. 1. – C. 09-20.

[138] Auwal I. A. et al. Structural, morphological, optical, cation distribution and Mössbauer analysis of Bi^{3+} substituted strontium hexaferrite //Ceramics International. – 2016. – T. 42. – №. 7. – C. 8627-8635.

[139] El-Sayed S. M. et al. Magnetic behavior and dielectric properties of aluminum substituted M-type barium hexaferrite //Physica B: Condensed Matter. – 2013. – T. 426. – C. 137-143.

[140] Kumar S. et al. Effect of lattice strain on structural and magnetic properties of Ca substituted barium hexaferrite //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – T. 458. – C. 30-38.

[141] Korovushkin V. V. et al. Study of Features of the Composition, Magnetic, and Crystal Structure of Barium Hexaferrite $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ //Physics of the Solid State. – 2020. – T. 62. – C. 891-901.

[142] Kostishin V. G. et al. Features of the Cation Distribution and Magnetic Properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Y}_x\text{O}_{19}$ Hexaferrites //Physics of the Solid State. – 2021. – T. 63. – C. 253-260.

[143] Ashiq M. N., Iqbal M. J., Gul I. H. Structural, magnetic and dielectric properties of Zr–Cd substituted strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) nanoparticles //Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – T. 487. – №. 1-2. – C. 341-345.

[144] Fang Q. et al. Doping effect on crystal structure and magnetic properties of chromium-substituted strontium hexaferrite nanoparticles //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2005. – T. 294. – №. 3. – C. 281-286.

[145] Vinnik D. A. et al. Growth, structural and magnetic characterization of Co-and Ni-substituted barium hexaferrite single crystals //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 628. – C. 480-484.

[146] Wang M. et al. Formation of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ ceramics with considerably high dielectric and magnetic property coexistence //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – T. 765. – C. 951-960.

[147] Rafiq M. A. et al. Effect of Ni^{2+} substitution on the structural, magnetic, and dielectric properties of barium hexagonal ferrites ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) //Journal of Electronic Materials. – 2017. – T. 46. – C. 241-246.

[148] Cernea M. et al. Magnetic properties of $\text{BaNi}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x= 0.0-1.0$) hexaferrites, synthesized by citrate–gel auto-combustion and sintered by conventional and spark plasma methods //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – T. 831. – C. 154850.

- [149] Waqar M. et al. Synthesis and properties of nickel-doped nanocrystalline barium hexaferrite ceramic materials //Applied Physics A. – 2018. – T. 124. – C. 1-7.
- [150] Mallick K. K., Shepherd P., Green R. J. Magnetic properties of cobalt substituted M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – T. 312. – №. 2. – C. 418-429.
- [151] Williams J. M., Adetunji J., Gregori M. Mössbauer spectroscopic determination of magnetic moments of Fe^{3+} and Co^{2+} in substituted barium hexaferrite, $\text{Ba}(\text{Co}, \text{Ti})_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$ //Journal of magnetism and magnetic materials. – 2000. – T. 220. – №. 2-3. – C. 124-128.
- [152] Scholz F., Kahlert H. The calculation of the solubility of metal hydroxides, oxide-hydroxides, and oxides, and their visualisation in logarithmic diagrams //ChemTexts. – 2015. – T. 1. – C. 1-9.
- [153] Mironovich A. Y. et al. Effect of the Fe/Ba and Fe/Sr ratios on the phase composition, dielectric properties and magnetic characteristics of M-type hexaferrites prepared by the hydrothermal method //Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – T. 316. – C. 123625.
- [154] Shannon R. D. T., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1969. – T. 25. – №. 5. – C. 925-946.
- [155] Melzer K. et al. Magnetic properties of barium monoferrite //Crystal Research and Technology. – 1989. – T. 24. – №. 1. – C. K9-K12.
- [156] Kostishin V. G. et al. Cation Distribution and Magnetic Properties of Polycrystalline Hexagonal $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ Ferrites //Physics of the Solid State. – 2021. – T. 63. – №. 11. – C. 1680-1689.
- [157] Korovushkin V. V. et al. Characteristic features of the magnetic and crystal structure of the hexagonal ferrite $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – T. 64. – C. 574-582.
- [158] Dunitz J. D., Orgel L. E. Electronic properties of transition-metal oxides-II: cation distribution amongst octahedral and tetrahedral sites //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1957. – T. 3. – №. 3-4. – C. 318-323.
- [159] Novák P. et al. Magnons and sublattice magnetisations in hexagonal Ba ferrite //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1989. – T. 1. – №. 43. – C. 8171.
- [160] Isalgue A. et al. Exchange interactions in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ //Applied Physics A. – 1986. – T. 39. – C. 221-225.
- [161] Grill A., Haberey F. Effect of diamagnetic substitutions in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ on the magnetic properties //Applied physics. – 1974. – T. 3. – C. 131-134.
- [162] Mosleh Z. et al. Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite nanoparticles //Ceramics International. – 2014. – T. 40. – №. 5. – C. 7279-

7284.

[163] Li Y., Xia A., Jin C. Synthesis, structure and magnetic properties of hexagonal BaFe₁₂O₁₉ ferrite obtained via a hydrothermal method //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – T. 27. – C. 10864-10868.

[164] Zhao W. Y. et al. Lattice vibration characterization and magnetic properties of M-type barium hexaferrite with excessive iron //Journal of Applied Physics. – 2008. – T. 103. – №. 6.

[165] El Shater R. E., El-Ghazzawy E. H., El-Nimr M. K. Study of the sintering temperature and the sintering time period effects on the structural and magnetic properties of M-type hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – T. 739. – C. 327-334.

[166] Ram S. Infrared study of the dynamics of boroxol rings in the crystallization of BaFe₁₂O₁₉ microcrystals in borate glasses //Physical Review B. – 1995. – T. 51. – №. 10. – C. 6280.

[167] Hasan S., Azhdar B. Thermo-dielectric, humidito-dielectric, and humidity sensing properties of barium monoferrite and barium hexaferrite nanoparticles //Results in Physics. – 2022. – T. 42. – C. 105962.

[168] Sajilal K., Raj A. M. E. Effect of thickness on physico-chemical properties of p-NiO (bunsenite) thin films prepared by the chemical spray pyrolysis (CSP) technique //Optik. – 2016. – T. 127. – №. 3. – C. 1442-1449.

[169] Huang J., Zhuang H., Li W. L. Synthesis and characterization of nano crystalline BaFe₁₂O₁₉ powders by low temperature combustion //Materials Research Bulletin. – 2003. – T. 38. – №. 1. – C. 149-159.

[170] Wang X. et al. High-temperature Raman and FTIR study of aragonite-group carbonates //Physics and Chemistry of Minerals. – 2019. – T. 46. – C. 51-62.

[171] Memon S. A. et al. Development of composite PCMs by incorporation of paraffin into various building materials //Materials. – 2015. – T. 8. – №. 2. – C. 499-518.

[172] Shezad M. et al. Characterizations analysis of magneto-structural transitions in Ce-Co doped SrM based nano Sr_{1-x}Ce_xFe_{12-x}Co_xO₁₉ hexaferrite crystallites prepared by ceramic route //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – T. 497. – C. 166013.

[173] Narang S. B., Pubby K. Electromagnetic characterization of Co-Ti-Doped Ba-M ferrite-based frequency-tunable microwave absorber in 12.4–40 GHz //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2017. – T. 30. – C. 511-520.

[174] Liu C. et al. Characterizations of magnetic transition behavior and electromagnetic properties of Co-Ti co-substituted SrM-based hexaferrites SrCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉ compounds //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – T. 784. – C. 1175-1186.

[175] Pubby K. et al. Microwave absorption properties of cobalt-zirconium doped strontium

- hexaferrites in ku-frequency band //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2017. – T. 30. – C. 3465-3470.
- [176] Pieper M. W., Kools F., Morel A. NMR characterization of Co sites in La+ Co-doped Sr hexaferrites with enhanced magnetic anisotropy //Physical Review B. – 2002. – T. 65. – №. 18. – C. 184402.
- [177] Sandiumenge F. et al. Dipyrnidal habit of flux-grown cobalt-tin doped barium ferrite //Journal of crystal growth. – 1992. – T. 121. – №. 1-2. – C. 247-249.
- [178] Ghasemi A. et al. Microwave absorption properties of Mn–Co–Sn doped barium ferrite nanoparticles //IEEE Transactions on Magnetics. – 2009. – T. 45. – №. 6. – C. 2456-2459.
- [179] Teh G. B., Jefferson D. A. High-resolution transmission electron microscopy studies of sol–gel-derived cobalt-substituted barium ferrite //Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – T. 167. – №. 1. – C. 254-257.
- [180] Mahadevan S., Sharma P. Charge transport mechanism in BaFe₁₂O₁₉ and BaFe₁₁CoO₁₉ //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – T. 514. – C. 167174.
- [181] Liu R. et al. Magnetocrystalline anisotropy study of Co-substituted M-type strontium hexaferrite single crystals //Ceramics International. – 2023. – T. 49. – №. 2. – C. 1888-1895.
- [182] Altaf F. et al. Synthesis of Co-doped Sr-hexaferrites by Sol-gel Auto-combustion and its Electrical Characterization //Materials Today: Proceedings. – 2015. – T. 2. – №. 10. – C. 5548-5551.
- [183] Ungar T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening //Scripta Materialia. – 2004. – T. 51. – №. 8. – C. 777-781.
- [184] Cabanas M. V. et al. The solid solution BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO₁₉ (0 ≤ x ≤ 6): cationic distribution by neutron diffraction //Journal of Solid State Chemistry. – 1994. – T. 111. – №. 2. – C. 229-237.
- [185] Helszajn J. The stripline circulator: theory and practice. – John Wiley & Sons, 2008.
- [186] Mironovich A. Y. et al. Study of structure, cation distribution and magnetic properties of Ni substituted M-type barium hexaferrite //Materialia. – 2023. – T. 32. – C. 101898.
- [187] Bilovol V. et al. Al-doped BaFe₁₂O₁₉ hexaferrites: Dopant distribution in the crystal lattice and its effect on the magnetic order //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – T. 596. – C. 171913.
- [188] An S. Y. et al. High magnetic performance in Al-substituted BaFe₁₂O₁₉ by a wet chemical process //physica status solidi (c). – 2004. – T. 1. – №. 12. – C. 3310-3314.
- [189] Li C. J., Huang B. N., Wang J. N. Effect of aluminum substitution on microstructure and magnetic properties of electrospun BaFe₁₂O₁₉ nanofibers //Journal of materials science. – 2013. – T. 48. – C. 1702-1710.
- [190] Yue Z. et al. Effect of Al-substitution on phase formation and magnetic properties of barium

hexaferrite synthesized with sol-gel auto-combustion method //Journal of Shanghai University (English Edition). – 2008. – T. 12. – C. 216-220.

[191] Zhou X. et al. Static magnetic, complex dielectric and complex permeability properties of aluminum substituted hexagonal barium ferrites based on doping concentration //Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2021. – T. 129. – №. 9. – C. 566-573.

[192] Poudel T. P. et al. Novel Molten Salt Assisted Autocombustion Method for the Synthesis of Aluminum-Doped $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ Hexaferrite Nanoparticles //Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2020. – T. 20. – №. 12. – C. 7735-7742.

[193] Torkian S. et al. Structural and magnetic properties of high coercive Al-substituted strontium hexaferrite nanoparticles //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2016. – T. 29. – C. 1627-1640.

[194] Thongmee S. et al. Fluctuations in the Local Fields Due to Al^{3+} Ions Substitution in the M-Type Barium Hexaferrites, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ //International Journal of Modern Physics B. – 1998. – T. 12. – №. 27n28. – C. 2847-2855.

[195] Moitra A. et al. Defect formation energy and magnetic properties of aluminum-substituted M-type barium hexaferrite //Computational Condensed Matter. – 2014. – T. 1. – C. 45-50.

[196] Dixit V. et al. Site occupancy and magnetic properties of Al-substituted M-type strontium hexaferrite //Journal of Applied Physics. – 2015. – T. 117. – №. 24.

[197] Li Q. et al. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe_3O_4 nanoparticles //Scientific reports. – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 9894.

[198] Awawdeh M., Bsoul I., Mahmood S. H. Magnetic properties and Mössbauer spectroscopy on Ga, Al, and Cr substituted hexaferrites //Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – T. 585. – C. 465-473.

[199] Ounnunkad S., Winotai P. Properties of Cr-substituted M-type barium ferrites prepared by nitrate–citrate gel-autocombustion process //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – T. 301. – №. 2. – C. 292-300.

[200] Kuznetsov M. V. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of barium-chromium ferrites $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ (0x6.0) //Journal of Physics D: Applied Physics. – 1999. – T. 32. – №. 20. – C. 2590.

[201] Ounnunkad S. et al. Cr-site preference of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ hexaferrite ceramics monitored by Mössbauer spectroscopy //physica status solidi (b). – 2007. – T. 244. – №. 6. – C. 2190-2198.

[202] Mammo T. W. et al. Improved magnetic and dielectric behavior of Al-Cr substituted $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nano hexaferrite //Applied Physics A. – 2023. – T. 129. – №. 12. – C. 865.

[203] Katlakunta S. et al. Improved magnetic properties of Cr^{3+} doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ synthesized via

- microwave hydrothermal route //Materials Research Bulletin. – 2015. – T. 63. – C. 58-66.
- [204] Praveena K. et al. Structural, magnetic, and electrical properties of microwave-sintered Cr³⁺-doped Sr hexaferrites //Journal of Electronic Materials. – 2015. – T. 44. – C. 524-531.
- [205] Nourbakhsh A. A. et al. The effect of nano sized SrFe₁₂O₁₉ additions on the magnetic properties of chromium-doped strontium-hexaferrite ceramics //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2011. – T. 22. – C. 1297-1302.
- [206] Dhage V. N. et al. Influence of chromium substitution on structural and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ powder prepared by sol–gel auto combustion method //Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – T. 509. – №. 12. – C. 4394-4398.
- [207] Stingaciu M. et al. High magnetic coercive field in Ca-Al-Cr substituted strontium hexaferrite //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – T. 883. – C. 160768.
- [208] Roohani E. et al. Magnetic and structural properties of SrFe_{12-x}Cr_xO₁₉ (x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) hexaferrite powders obtained by sol–gel auto-combustion method //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2018. – T. 31. – C. 1607-1613.
- [209] Maltoni P. et al. Complex correlations between microstructure and magnetic behavior in SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoparticles //Scientific Reports. – 2021. – T. 11. – №. 1. – C. 23307.
- [210] Kubo O. et al. Particle size effects on magnetic properties of BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO₁₉ fine particles //Journal of Applied Physics. – 1985. – T. 57. – №. 8. – C. 4280-4282.
- [211] Burns R. G. Crystal field effects in chromium and its partitioning in the mantle //Chromium: its Physicochemical Behavior and Petrologic Significance. – Pergamon, 1976. – C. 857-864.
- [212] Waroquiers D. et al. Statistical analysis of coordination environments in oxides //Chemistry of Materials. – 2017. – T. 29. – №. 19. – C. 8346-8360.
- [213] Burton E. D. et al. A new pathway for hexavalent chromium formation in soil: Fire-induced alteration of iron oxides //Environmental Pollution. – 2019. – T. 247. – C. 618-625.
- [214] Khalil H. F. et al. Role of Cr³⁺ and In³⁺ ions substitution on magnetic and dielectric properties for developing soft magnetic M-Type Sr nano-hexaferrite //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2024. – T. 169. – C. 107896.
- [215] Huber C. et al. The multistep decomposition of boric acid //Energy Science & Engineering. – 2020. – T. 8. – №. 5. – C. 1650-1666.
- [216] Levin E. M., Roth R. S. Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. Pure Bi₂O₃ //Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry. – 1964. – T. 68. – №. 2. – C. 189.

- [217] Винник Д. А. Физико-химические основы получения монокристаллических материалов на основе гексагональных ферритов для применения в электронике сверхвысоких частот: дис. – Челябинск, 2017.
- [218] Gorbachev E. A. et al. Design of modern magnetic materials with giant coercivity //Russian Chemical Reviews. – 2021. – Т. 90. – №. 10. – С. 1287.
- [219] Thongmee S., Winotai P., Tang I. M. Boron site preference in B-doped barium hexaferrite //Sci. Asia. – 2003. – Т. 29. – С. 51-55.
- [220] Winotai P., Thongmee S., Tangab I. M. Cation distribution in bismuth-doped M-type barium hexaferrite //Materials research bulletin. – 2000. – Т. 35. – №. 11. – С. 1747-1753.
- [221] Sánchez-De Jesús F. et al. Mechano-synthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ //Ceramics International. – 2014. – Т. 40. – №. 3. – С. 4033-4038.