

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА АЛЮМИНИЕМ И ТИТАНОМ В ГЕКСАФЕРРИТЕ БАРИЯ $\text{BaFe}_{(12-2x)}\text{Ti}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

*И.А. Солизода<sup>1,2</sup>, В.Е. Живулин<sup>1,3</sup>, А.Ю. Стариков<sup>1</sup>, К.П. Павлова<sup>1</sup>,  
Д.П. Шерстюк<sup>1</sup>, Е.А. Трофимов<sup>1,4</sup>, Т.В. Мосунова<sup>1</sup>, Д.А. Винник<sup>1</sup>,  
Г.Г. Михайлов<sup>1</sup>, Г.П. Вяткин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Республика Таджикистан

<sup>3</sup> Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет,  
г. Челябинск, Россия

<sup>4</sup> Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, Россия

Изучение ферритов на сегодняшний день является одним из актуальных научных направлений, что подтверждается большим количеством публикаций по данной теме. Ферриты являются востребованным материалом для применения в высокочастотной электронике. Для СВЧ электроники наиболее перспективными являются ферриты, имеющие структуру магнетоплюмбита, такие как гексаферрит бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и твердые растворы на его основе. Замещение атомов железа в структуре гексаферрита бария другими элементами, такими как алюминий или титан, приводит к значительному изменению физических свойств, таких как магнитная проницаемость, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, температура Кюри, частота ферромагнитного резонанса, электрическая проводимость. Таким образом, понимание того, как каждый из замещающих железо элементов влияет на физические свойства твердого раствора на основе гексаферрита бария, дает нам возможность плавно настраивать характеристики феррита под конкретную инженерную задачу. Данная работа посвящена изучению влияния замещения атомов железа в структуре гексаферрита бария атомами алюминия и титана на изменение параметров кристаллической решетки и физических свойств. Методом твердофазного синтеза были получены монофазные образцы на основе гексаферрита бария составов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{11}\text{AlO}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{11}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ . Степень замещения железа алюминием, титаном и совместным замещением алюминием и титаном была одинакова для всех образцов. Полученные в результате спекания образцы изучали методами рентгенофазового анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, и дифференциальной сканирующей калориметрии. По данным рентгеноструктурного анализа были выявлены закономерности изменения параметров кристаллической решетки от замещающего атома. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена температура Кюри для всех исследуемых образцов. Сделаны выводы о влиянии замещающего элемента на значение температуры Кюри.

*Ключевые слова:* керамика, твёрдофазный синтез, гексаферрит бария, замещение железа алюминием и титаном, параметры кристаллической решетки.

### Введение

В настоящее время ферриты со структурой магнетоплюмбита являются одним из перспективных материалов, которым уделяется значительное внимание. Гексаферрит бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  известен с 60-х годов XX века и благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая намагниченность насыщения (150 ед/г) [1], высокая коэрцитивная сила (5–6 кЭ) [2–4] и температура Кюри (выше 450 °С) [5], широко применяется в качестве магнитного материала для создания постоянных магнитов и магнитопроводов в силовой низкочастотной электронике.

Активное развитие средств связи и беспроводного широкополосного доступа в интернет в последнее десятилетие стимулировало усовершенствование СВЧ-электроники. Современные устройства, работающие в СВЧ-диапазоне, нуждаются в актуальной элементной базе, развитие которой невозможно без создания и исследования свойств новых функциональных материалов. Гексаферрит бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и ферриты на его основе  $\text{BaFe}_{(12-x)}\text{MeO}_{19}$ , где в качестве Me могут

выступать Ti, Al, Mn, являются перспективными магнитными материалами для создания элементов устройств СВЧ-электроники [1, 6–9]. На их основе возможно изготавливать устройства для передачи и приема информации (циркуляторы) [10], постоянные магниты [4, 5, 11], устройства для хранения информации [12] и т. п.

Замещение атомов железа другими элементами, без изменения кристаллической решетки феррита бария, приводит к изменению его физических свойств. Плавное изменение степени замещения железа приводит к изменению конечных свойств феррита. Это открывает большие перспективы для создания материала с управляемыми свойствами, которые можно точно настраивать для решения конкретных инженерных задач.

В последние два десятилетия получение моно-, ди- или полизамещенных составов ферритов со структурой магнетоплюмбита различными ионами металлов и использование разных методов синтеза привлекло к себе внимание отечественных и зарубежных исследователей.

До сегодняшнего дня было получено множество гексаферритов М-типа, например, механическим легированием  $Mg^{2+} - Al^{3+}$  [1],  $Al^{3+}$  [2, 3],  $Al^{3+}$  [9],  $Zn^{2+} - Ti^{4+}$  [13], золь-гель методом [4],  $Mn^{2+} - Co^{2+} - Zr^{4+}$  [7],  $Mn^{2+} - Ti^{4+}$  [14],  $Al^{3+}$  [15],  $Al^{3+} - Cr^{3+}$  [16], соосаждением  $Co^{2+} - Mn^{2+}$  [17],  $Zn^{2+} - Zr^{4+}$  [18],  $Co^{2+} - Zn^{2+} - Sn^{4+}$  [19],  $Mg^{2+} - Al^{3+}$  [20–22], твердофазным синтезом  $Sr^{2+} - Mn^{2+} - Ti^{4+}$  [6, 22],  $Al^{3+}$  [23],  $Ti^{2+} - Mn^{4+}$  [24],  $Al^{3+} - Ti^{4+}$  [25],  $Sr^{2+} - Cu^{2+}$  [26], гидротермальным методом [27, 28] и др.

Наиболее простым, с точки зрения практического применения, является твердофазный синтез, который имеет минимальное значение этапов, что является плюсом для массового производства. В результате твердофазного синтеза получаются образцы заданного стехиометрического состава в виде керамики.

Целью представленной работы является отработка оптимальных физико-химических параметров, необходимых для синтеза ферритов методом твердофазной реакции следующих составов:  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $BaFe_{11}TiO_{19}$ ,  $BaFe_{11}AlO_{19}$ ,  $BaFe_{11}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$ , а также изучение влияния замещающего элемента на структуру и свойства полученных ферритов.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

- 1) определить оптимальную температуру и продолжительность изотермической выдержки необходимой для синтеза ферритов составов  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $BaFe_{11}AlO_{19}$ ,  $BaFe_{11}TiO_{19}$ ,  $BaFe_{11}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$ ;
- 2) выявить изменения, происходящие в кристаллической решетке при замещении атомов железа атомами титана и алюминия;
- 3) определить температуру Кюри полученных соединений.

### Синтез исследуемых образцов

Синтез образцов осуществляли по методу твердофазной реакции. В качестве исходных компонентов для приготовления шихты использовали оксиды железа  $Fe_2O_3$ , алюминия  $Al_2O_3$ , титана  $TiO_2$  и карбонат бария  $BaCO_3$ . Все используемые химические реагенты имели классификацию ЧДА.

Исходные компоненты взвешивали на аналитических весах, смешивали и перетирали в агатовой ступе в течение 30 минут. Полученную смесь прессовали в таблетки при помощи лабораторного гидравлического пресса. Прессование производили в металлической пресс-форме диаметром 20 мм. Усилие прессования составляло  $5 \text{ т/см}^2$ .

Полученные таблетки помещали на платиновую подложку и загружали в высокотемпературную электропечь. Спекание проводили при температуре  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. Платиновая подложка необходима для предотвращения взаимодействия образцов с элементами футеровки печи. Скорость нагрева печи составляла  $400 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ . Скорость охлаждения печи до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  составляла  $100 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ , при меньших температурах скорость охлаждения не контролировали.

Таким образом было получено 4 образца следующих составов:  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $BaFe_{11}TiO_{19}$ ,  $BaFe_{11}AlO_{19}$ ,  $BaFe_{11}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$ .

Изучение параметров кристаллической решетки и рентгенофазовый анализ проводили при помощи рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием излучения  $CuK\alpha$  в диапазоне углов 5–90 градусов.

Элементный анализ и морфологию поверхности образцов проводили при помощи электронного микроскопа Jeol JSM7001F, оборудованного рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80.

Температуру Кюри определяли при помощи дифференциально сканирующего калориметра Netzsch 449C Jupiter.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты элементного анализа синтезированных образцов, расчёт на их основе брутто-формул. Из таблицы видно, что полученные составы согласуются с изначально заданными стехиометрическими.

Таблица 1

Элементный состав образцов

№	Расчёт	атом. %					Брутто-формула
		Ba	Fe	Al	Ti	O	
1	$BaFe_{12}O_{19}$	3,29	39,41	–	–	57,16	$BaFe_{12}O_{19}$
2	$BaFe_{11}AlO_{19}$	3,44	37,89	3,32	–	55,27	$BaFe_{11,03}Al_{0,97}O_{19}$
3	$BaFe_{11}TiO_{19}$	3,38	36,11	–	3,4	57,12	$BaFe_{10,97}Ti_{1,03}O_{19}$
4	$BaFe_{11}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$	3,45	37,69	1,71	1,82	55,33	$BaFe_{10,97}Al_{0,5}Ti_{0,53}O_{19}$

На рис. 1 представлены электронные изображения морфологии поверхности образцов, полученных при температуре 1350 °С. Из рис. 1 видно, что поверхность всех образцов представляет из себя множество микрокристаллов, соединенных между собой произвольным образом.

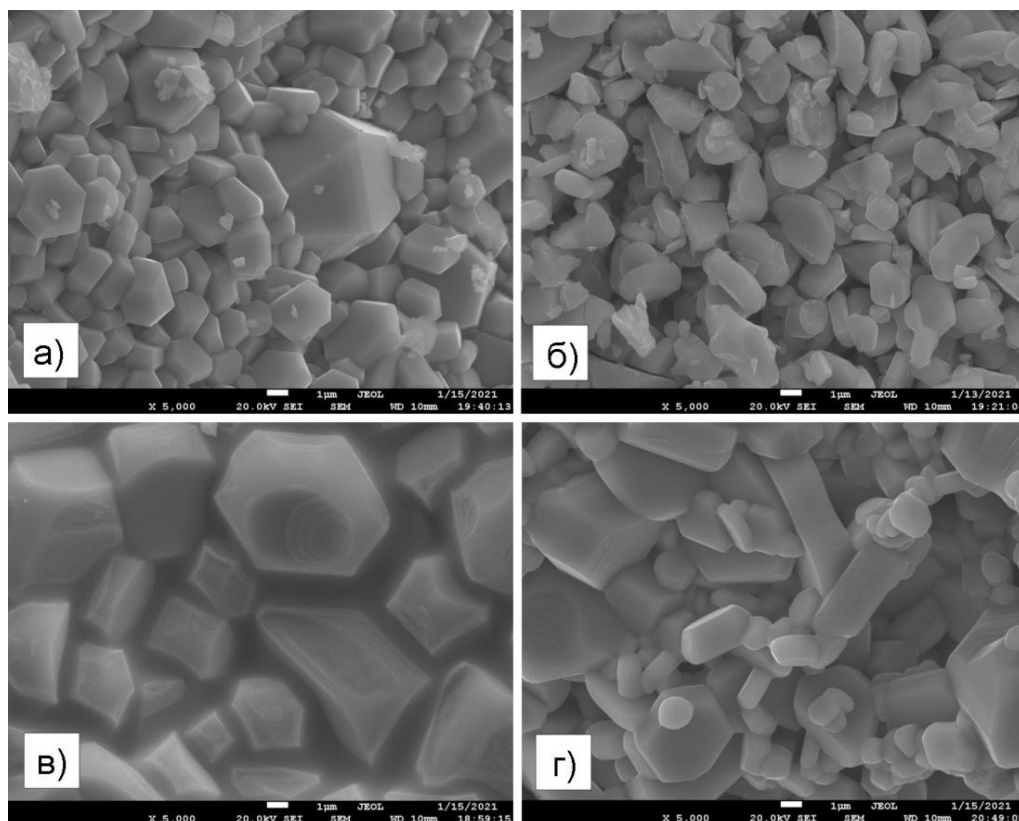


Рис. 1. Морфология поверхности образцов:  
а)  $BaFe_{12}O_{19}$ , б)  $BaFe_{11}AlO_{19}$ , в)  $BaFe_{11}TiO_{19}$ , г)  $BaFe_{11}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$

Микрокристаллы имеют естественную шестигранную огранку, присущую кристаллам, имеющим гексагональную кристаллическую решетку. Размер микрокристаллов варьируется в диапазоне 1–10 мкм. Полученные образцы являются пористыми. Размер пор варьирует в диапазоне 1–5 мкм.

На рис. 2 и 3 представлены рентгенограммы полученных образцов. Штриховыми линиями на рис. 2 представлены литературные данные. Из рис. 2 видно, что все полученные образцы имеют кристаллическую структуру гексагонального феррита М-типа и являются монофазными. На рис. 3 представлены те же рентгенограммы в диапазоне углов 30–35 градусов. В этом диапазоне углов у гексаферрита бария наблюдаются наиболее интенсивные пики. Из рис. 3 видно, что замещение железа алюминием и титаном в структуре гексаферрита бария приводит к искажению кристаллической решётки, что проявляется в сдвиге рентгеновских рефлексов. Искажение кристаллической решётки происходит вследствие различных ионных радиусов железа алюминия и титана ( $\text{Fe}^{3+}$ (0,0645 нм),  $\text{Al}^{3+}$ (0,0535 нм),  $\text{Ti}^{4+}$ (0,053 нм)) [30].

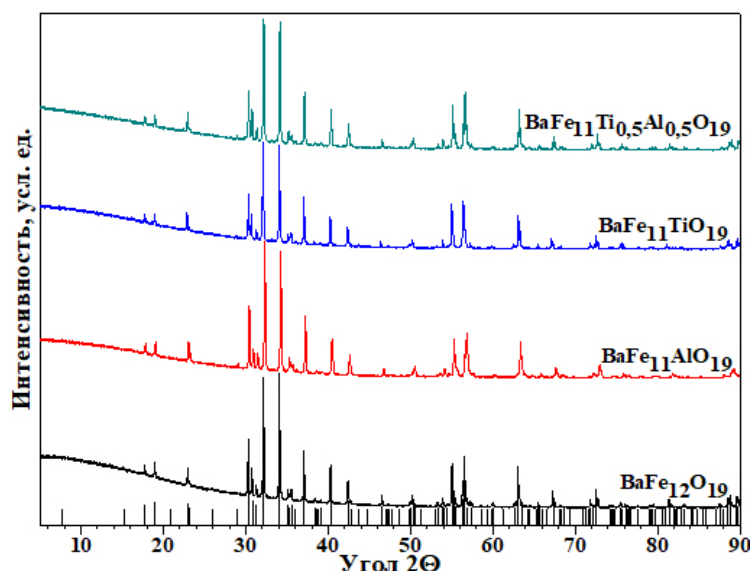


Рис. 2. Рентгенограммы образцов в диапазоне углов 5–90 градусов (штрихами обозначены литературные данные [29])

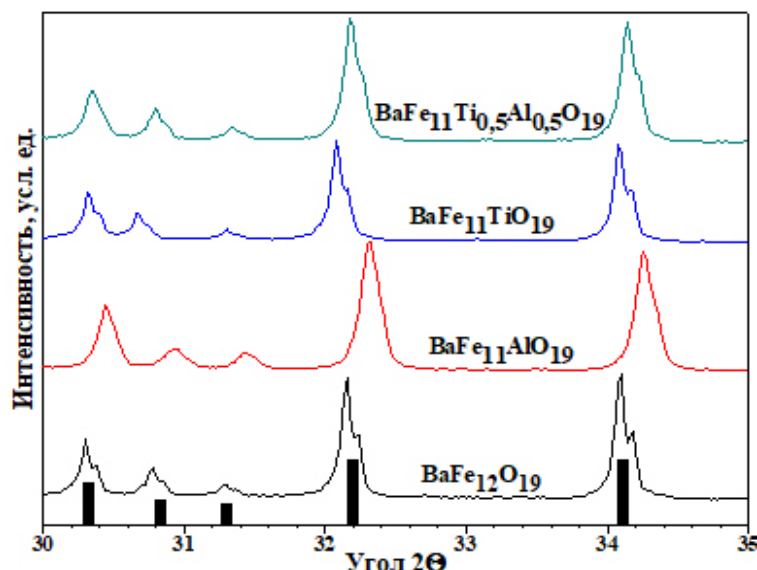


Рис. 3. Рентгенограммы образцов в диапазоне углов 30–35 градусов (штрихами обозначены литературные данные [29])

По данным порошковых рентгенограмм были рассчитаны параметры элементарной кристаллической ячейки полученных соединений (табл. 2). Расчет значения параметров кристаллической ячейки производили при помощи программного пакета Rigaku PDXL. Из табл. 2 видно, что замещение железа алюминием приводит к уменьшению параметров решётки и, как следствие,

уменьшению ее объема. Замещение же атомов железа титаном приводит к увеличению параметра  $c$ , при этом параметр  $a$  немного уменьшается. В целом объем решетки немного возрастает. Совместное замещение алюминием и титаном в равном количестве приводит к уменьшению параметров  $a$  и  $c$ . Объем решетки при этом уменьшается.

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки

№	Химическая формула	$T = 1350 \text{ }^\circ\text{C}$			
		$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$P_{x-рав}, \text{ кг/м}^3$
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5,8894 (3)	23,2120 (5)	697,24	5309,66
2	$\text{BaFe}_{11}\text{AlO}_{19}$	5,8623 (2)	23,0915 (8)	687,26	5264,73
3	$\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$	5,8857 (1)	23,2858 (7)	698,58	5255,78
4	$\text{BaFe}_{11}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	5,8765 (1)	23,1767 (7)	695,5	5227,51
	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [29]	5,8920	23,1830	696,99	5296,08

*Дифференциальный термический анализ*

Все полученные в результате эксперимента образцы являются ферромагнитными. Известно, что при достижении температуры Кюри происходит фазовый переход второго рода, сопровождающийся скачкообразным изменением теплоемкости вещества вследствие разрушения магнитного порядка.

На рис. 4 представлены зависимости теплоемкости полученных образцов в интервале температуры 175–575 °С, полученные при скорости нагрева печи 15 °С/мин. Из рис. 4 видно, что замещение железа атомами алюминия и титана приводит к изменению температуры теплового эффекта.

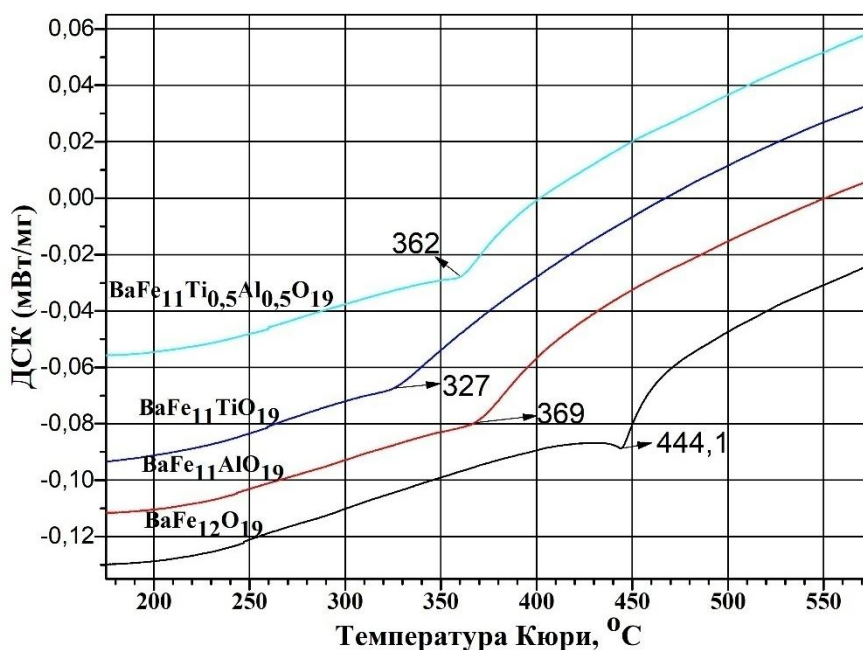


Рис. 4. Зависимость теплоёмкости образцов от температуры

Также было отмечено, что скорость нагрева печи влияет на положение теплового эффекта (табл. 3). При малых скоростях нагрева интенсивность эффекта становится очень низкой. Для определения истинных значений температуры использовали методику аппроксимации на нулевую скорость. Для этого производили съемку одного и того же образца при трех скоростях нагрева: 10, 15 и 20 °С/мин. Положение максимума теплового эффекта находили по первой производной зависимости теплоемкости от температуры.

После определения температур строили зависимость скорости нагрева печи от температуры максимума теплового эффекта. Полученную кривую аппроксимировали линейной зависимостью на нулевую скорость. Полученное значение приняли за значение температуры Кюри (см. табл. 3).

Зависимость температуры Кюри от скорости нагрева

№	Химическая формула	Скорость нагрева, °С/мин			
		10	15	20	Аппроксимация на 0
1	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	443,1	444,1	445,2	440,98
2	BaFe <sub>11</sub> AlO <sub>19</sub>	366	369	371	361,17
3	BaFe <sub>11</sub> TiO <sub>19</sub>	326	327	330	321,67
4	BaFe <sub>11</sub> Al <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> O <sub>19</sub>	358	362	363	353,5

Из табл. 3 видно, что замещение железа атомами алюминия, титана приводит к уменьшению значения температуры Кюри. Замещение титаном в большей мере влияет на снижение температуры Кюри, чем замещение алюминием.

### Заключение

Отработана технология получения ферритовой керамики состава BaFe<sub>(12-2x)</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>19</sub>. Выявлено, что оптимальной температурой для твердофазного спекания является температура 1350 °С с изотермической выдержкой в течение 5 часов.

По данным порошковой рентгенографии рассчитаны параметры элементарной кристаллической решетки. Замещение атомов железа атомами алюминия и титана приводит к изменению параметров решётки вследствие различия между ионными радиусами алюминия, титана и железа.

Методом рентгенофлуорисцентного анализа выявлено, что химический состав полученных образцов соответствует изначально заданному стехиометрически.

Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности синтезированных образцов. Выявлено, что полученные керамические образцы, за исключением образца состава BaFe<sub>11</sub>TiO<sub>19</sub>, являются пористыми. Средний размер микрокристаллов во всех образцах варьируется в диапазоне 1–10 мкм.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена температура Кюри полученных составов. Замещение железа на алюминий и титан приводит к уменьшению температуры Кюри.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-70057 и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД-5612.2021.4).**

### Литература/References

1. Rianna M., Sembiring T., Kurniawan C., Setiadi E.A., Simbolon S., Ginting M., Sebayang P. Microstructure and Magnetic Properties of BaFe<sub>12-2x</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>19</sub> for Microwave Absorbing Materials. *Int. J. Appl. Eng. Res.*, 2017, vol. 12, no. 17, pp. 6586–6590.
2. Wang S., Ding J., Shi Y., Chen, Y.J. High Coercivity in Mechanically Alloyed BaFe<sub>10</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>19</sub>. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, vol. 219, pp. 206–212. DOI: 10.1016/S0304-8853(00)00450-9.
3. Haneda K., Kojima H. Magnetization Reversal Process in Chemically Precipitated and Ordinary Prepared BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. *J. Appl. Phys.*, 1973, vol. 44, no. 8, pp. 3760–3762. DOI: 10.1063/1.1662836.
4. Li Y., Wang Q., Yang H. Synthesis, Characterization and Magnetic Properties on Nanocrystalline BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Ferrite. *Current Applied Physics.*, 2009, vol. 9(6), pp. 1375–1380. DOI: 10.1016/j.cap.2009.03.002.
5. Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S., Nemrava S., Yakushechkina A.K., Semisalova A.S., Gudkova S.A., Anikeev A.N., Perov N.S., Isaenko L.I., Niewa R. Tungsten Substituted BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Single Crystal Growth and Characterization. *Mater. Chem. Phys.*, 2015, vol. 155, pp. 99–103. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.02.005.
6. Gunanto Y.E., Izaak M.P., Sitompul H., Adi W.A. Reflection Loss Characteristic as Coating Thickness Function on the Microwave Absorbing Paint at a Frequency of 8–12 GHz. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 515, pp. 012074. DOI: 10.1088/1757-899x/515/1/012074.
7. Ghasemi A., Morisako A. Static and High Frequency Magnetic Properties of Mn–Co–Zr Substituted Ba-ferrite. *J. Alloys Compd.*, 2008, vol. 456 (1–2), pp. 485–491. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.02.101.

8. Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Lubov S., Mashkovtseva L.S., Nemrava S., Perov N.S., Semisalo A.S., Krivtsov I.V., Isaenko L.I., Mikhailov G.G., Niewa R. Ti-Substituted  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  Single Crystal Growth and Characterization. *Cryst. Growth Des.*, 2014, vol. 14, no. 11, pp. 5834–5839. DOI: 10.1021/cg501075c.
9. Shaayan A., Abdellahi M., Shahmohammadian F., Jabbarzare S., Khandan A., Ghayour H. Mechanochemically Aided Sintering Process for the Synthesis of Barium Ferrite: Effect of Aluminum Substitution on Microstructure, Magnetic Properties and Microwave Absorption. *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 708, pp. 538–546. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.305.
10. Harris V.G., Geiler A., Chen Y., Yoon S.D., Wu M., Yang A., Chen Z., He P., Parimi P.V., Zuo X., Patton C.E., Abe M., Acher O., Vittoria C. Recent Advances in Processing and Applications of Microwave Ferrites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, vol. 321 (14), pp. 2035–2047. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.01.004.
11. Belrhazi H., El Hafidi M.Y., El Hafidi M. Permanent Magnets Elaboration from  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  Hexaferrite Material: Simulation and Prototype. *Res. Dev. Material Sci.*, 2019, vol. 11, iss. 2, pp. 1143–1147. DOI: 10.31031/RDMS.2019.11.000757.
12. Valenzuela R. Novel Applications of Ferrites. *Phys. Res. Int.*, 2012, vol. 2012, 591839. DOI: 10.1155/2012/591839.
13. González-Angeles A., Mendoza-Suarez G., Grusková A., Papánová M., Slama, J. Magnetic Studies of Zn–Ti-substituted Barium Hexaferrites Prepared by Mechanical Milling. *Mater. Lett.*, 2005, vol. 59(1), pp. 26–31. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.09.012.
14. Hong Y.S., Ho C.M., Hsu H.Y., Liu C.T. Synthesis of Nanocrystalline  $\text{Ba}(\text{MnTi})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  Powders by the Sol–Gel Combustion Method in Citrate Acid–Metal Nitrates System ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ). *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, vol. 279(2–3), pp. 401–410. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.02.008.
15. Yue Z., Zhong M., Ma H., Guo G. Effect of Al-substitution on Phase Formation and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Synthesized with Sol-Gel Auto-combustion Method. *J. Shanghai Univ. (Engl. Ed.)*, 2008, vol. 12, no. 3, pp. 216–220. DOI: 10.1007/s11741-008-0306-1.
16. Alange R.C., Khirade P.P., Birajdar S.D., Humbe A.V., Jadhav K.M.. Structural, Magnetic and Dielectrical Properties of Al–Cr Co-substituted M-Type Barium Hexaferrite Nanoparticles. *J. Mol. Struct.*, 2016, vol. 1106, pp. 460–467. DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.11.004.
17. Phan T.L., Tran N., Nguyen H.H., Yang D.S., Dang N.T., Lee B.W. Crystalline and Electronic Structures and Magnetic Properties of  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$  Hexaferrites. *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 816, pp. 152528. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152528.
18. Li Z.W., Ong C.K., Yang Z., Wei F.L., Zhou X.Z., Zhao J.H., Morrish A.H. Site Preference and Magnetic Properties for a Perpendicular Recording Material:  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Zr}_{x/2}\text{O}_{19}$  Nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 62, no. 10, pp. 6530–6537. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.6530.
19. Liu Y., Drew M.G.B., Liu Y., Wang J., Zhang M. Preparation, Characterization and Magnetic Properties of the Doped Barium Hexaferrites  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_{x/2}\text{Zn}_{x/2}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ,  $x = 0.0–2.0$ . *J. Magn. Magn. Mater.*, 2010, vol. 322, no. 7, pp. 814–818. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.11.009.
20. Rianna M., Situmorang M., Kurniawan C., Tetuko A.P., Setiadi E.A., Ginting M., Sebayang P. The Effect of Mg-Al Additive Composition on Microstructure, Magnetic Properties, and Microwave Absorption on  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0–0.5$ ) Material Synthesized from Natural Iron Sand. *Mater. Lett.*, 2019, vol. 256, pp. 126612. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126612.
21. Radwan M., Rashad M.M., Hessian M.M. Synthesis and Characterization of Barium Hexaferrite Nanoparticles. *J. Mater. Process. Technol.*, 2007, vol. 181, no. 1–3, pp. 106–109. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.03.015.
22. Mallick K.K., Shepherd P., Green R.J. Dielectric Properties of M-type Barium Hexaferrite Prepared by Co-precipitation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 27, no. 4, pp. 2045–2052. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.098.
23. Trukhanov A., Panina L., Trukhanov S., Turchenko V., Salem M. Evolution of Structure and Physical Properties in Al-substituted Ba-hexaferrites. *Chin. Phys. B*, 2016, vol. 25, no. 1, pp. 016102. DOI: 10.1088/1674-1056/25/1/016102.
24. Manawan M., Manaf A., Soegijono B., Yudi A. Microstructural and Magnetic Properties of  $\text{Ti}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$  Substituted Barium Hexaferrite. *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 896, pp. 401–405. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.896.401.

25. Zhivulin V.E., Solizoda I.A., Vinnik D.A., Gudkova S.A., Trofimov E.A., Starikov A.Yu., Zaitseva O.V., Sherstyuk D.P., Vasiljeva A.E., Zherebtsov D.A., Taskaev S.V., Zezyulina P.A., Petrov D.A., Trukhanov A.V. Impact of Al<sup>3+</sup> Ions on Magnetic and Microwave Properties of BaM:Ti Hexaferrites. *J. Mater. Res. Technol.*, 2021, vol. 11, pp. 2235–2245. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.02.051.
26. Lisjak D. The Low-temperature Sintering of M-type Hexaferrite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, vol. 32, pp. 3351–3360. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.003.
27. Li K., Gu H., Wei Q. A Novel Hydrothermal Synthesis Method for Barium Ferrite. *China Particulol.*, 2004, vol. 2, is. 1, vol. 41–43. DOI: 10.1016/S1672-2515(07)60019-0.
28. Yamauchi T., Tsukahara Y., Sakata T., Mori H., Chikata T., Katoh S., Wada, Y. Barium Ferrite Powders Prepared by Microwave-Induced Hydrothermal Reaction and Magnetic Property. *J. Magn. Mater.*, 2009, vol. 321, is. 1, pp. 8–11. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.07.005.
29. Obradors X., Collomb A., Pernet M., Samaras D., Joubert J. C. X-Ray Analysis of the Structural and Dynamic Properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Hexagonal Ferrite at Room Temperature. *J. Solid State Chem.*, 1985, vol. 56, pp. 171–181. DOI: 10.1016/0022-4596(85)90054-4.
30. Shannon, R.D., Prewitt, C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1969, vol. A32, pp. 925-946. DOI: 10.1107/s0567740869003220.

**Солизода Иброхими Ашурали** – инженер-исследователь, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; Таджикский национальный университет, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17. E-mail: Solehzoda-i@mail.ru

**Живулин Владимир Евгеньевич** – канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; Южно-Уральский гуманитарно-педагогический университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 69. E-mail: zhivulinve@mail.ru

**Стариков Андрей Юрьевич** – инженер-исследователь, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: starikov-andrey@mail.ru

**Павлова Ксения Петровна** – инженер-исследователь, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: ksesha952@gmail.com

**Шерстюк Дарья Петровна** – инженер-исследователь, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: daryasherstyuk77@gmail.ru

**Трофимов Евгений Алексеевич** – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, 456217, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: tea7510@gmail.com

**Мосунова Татьяна Владимировна** – кандидат химических наук, доцент кафедры экологии и химической технологии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: mosunovatv@susu.ru

**Винник Денис Александрович** – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vinnikda@susu.ru

**Михайлов Геннадий Георгиевич** – доктор технических наук, профессор, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: mikhailovgg@susu.ru.

**Вяткин Герман Платонович** – доктор химических наук, профессор, советник при ректорате, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: gpv@susu.ru.

*Поступила в редакцию 10 сентября 2021 г.*



## THE INFLUENCE OF ALUMINIUM AND TITANIUM SUBSTITUTION IN BARIUM HEXAFERRITE $\text{BaFe}_{(12-2x)}\text{Ti}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ON ITS STRUCTURE AND PROPERTIES

I.A. Solizoda<sup>1,2</sup>, solehzoda-i@mail.ru

V.E. Zhivulin<sup>1,3</sup>, zhivulinve@mail.ru

A.Yu. Starikov<sup>1</sup>, starikov-andrey@mail.ru

K.P. Pavlova<sup>1</sup>, ksesha952@gmail.com

D.P. Sherstyuk<sup>1</sup>, daryasherstyuk77@gmail.com

E.A. Trofimov<sup>1,4</sup>, tea7510@gmail.com

T.V. Mosunova<sup>1</sup>, mosunovatv@susu.ru

D.A. Vinnik<sup>1</sup>, vinnikda@susu.ru

G.G. Mikhaylov<sup>1</sup>, mikhailovgg@susu.ru

G.P. Vyatkin<sup>1</sup>, gpv@susu.ac.ru

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

<sup>2</sup> Tajik National University, Dushanbe, Republic of Tajikistan

<sup>3</sup> South Ural State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, Russian Federation

<sup>4</sup> South Ural State University, Zlatoust Branch, Zlatoust, Russian Federation

The study of ferrites is currently one of the most important directions in scientific field, which is confirmed by a large number of publications on this topic. Ferrites are promising materials to be used in high-frequency electronics. The ferrite with the structure of magnetoplumbite is the most promising for the needs of microwave electronics, namely, barium hexaferrite  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , as well as solid solutions based on it. The substitution of iron atoms in the structure of barium hexaferrite by other elements such as aluminum or titanium leads to significant changes in physical properties such as magnetic permeability, saturation magnetization, coercive force, Curie temperature, ferromagnetic resonance frequency, electrical conductivity. Thus, understanding how each of the iron-substituting elements affects the physical properties of a solid solution based on barium hexaferrite gives us the opportunity to smoothly adjust the characteristics of ferrite for a specific engineering task. The present paper studies the effect of the substitution of iron in the structure of barium hexaferrite by the aluminum and titanium atoms upon the change in parameters of the crystal lattice and physical properties. Monophase samples based on barium hexaferrite of the  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{11}\text{AlO}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ , and  $\text{BaFe}_{11}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$  compositions were obtained by the solid-phase synthesis. The degree of substitution of iron by aluminum or titanium, as well as joint substitution by aluminum and titanium was the same for all samples. The resulting samples were studied by X-ray diffractometry, electron microscopy, and differential scanning calorimetry. According to the X-ray diffraction analysis data, the patterns of changes in parameters of the crystal lattice were revealed following the atom substitution. The Curie temperature for all the studied samples was measured by the method of differential scanning calorimetry. Conclusions are drawn about the influence of the substituting element on the Curie temperature value.

*Keywords: ceramics, solid-phase synthesis, barium hexaferrite, substitution of iron by aluminum and titanium, parameters of the crystal lattice.*

*Received 10 September 2021*

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Влияние замещения железа алюминием и титаном в гексаферрите бария  $\text{BaFe}_{(12-2x)}\text{Ti}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$  на структуру и свойства / И.А. Солизода, В.Е. Живулин, А.Ю. Стариков и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 1. – С. 105–113. DOI: 10.14529/chem220112

### FOR CITATION

Solizoda I.A., Zhivulin V.E., Starikov A.Yu., Pavlova K.P., Sherstyuk D.P., Trofimov E.A., Mosunova T.V., Vinnik D.A., Mikhaylov G.G., Vyatkin G.P. The Influence of Aluminium and Titanium Substitution in Barium Hexaferrite  $\text{BaFe}_{(12-2x)}\text{Ti}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$  on Its Structure and Properties. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 1, pp. 105–113. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220112