

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ $\text{BaFe}_{(11,9-x)}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ

К.П. Павлова¹, В.Е. Живулин^{1,2}, И.А. Солизода^{1,3}, А.Ю. Пунда¹,
А.Ю. Стариков¹, Д.П. Шерстюк¹, Д.А. Винник¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет,
г. Челябинск, Россия

³ Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Республика Таджикистан

Гексаферрит бария – один из таких материалов, который нашел применение в области электроники, энергетики. Важны его особые магнитные свойства: высокая коэрцитивная сила, магнитная проницаемость и т. д. В последнее время к блочной структуре этого материала проявлен большой интерес со стороны научного сообщества, что выражено в высокой публикационной активности. Однако до сих пор не представлен исчерпывающий обзор структуры и свойств замещенного марганцем и титаном гексаферрита бария. Именно эти легирующие элементы, согласно теоретическим обоснованиям, должны в значительной мере модифицировать кристаллическую решетку и свойства исследуемого объекта. В данной работе объектом исследования являются ферритные материалы со структурой магнетоплюмбита. Целью исследования является получение замещенного феррита состава $\text{BaFe}_{(11,9-x)}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, где $x = 0, 1; 0,5$ и 1 . В ходе исследования была отработана технология получения исследуемого вещества методом твердофазного синтеза. Показано, что оптимальная температура синтеза составляет $1400\text{ }^\circ\text{C}$ при выдержке 5 часов. Контроль химического состава осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии с функцией микроанализа. Также было определено, что полученные керамические образцы имеют большое количество микропор, средний размер которых лежит в диапазоне $5\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$. Оценка параметров элементарной ячейки синтезируемого вещества проведена с помощью рентгеноструктурного анализа. Выявлена немонотонность изменения параметров элементарной ячейки. Установлена корреляция в изменении температуры Кюри с увеличением концентрации легирующих элементов методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: гексаферрит бария, замещение железа титаном и марганцем, керамика, твердофазный синтез.

Введение

Одним из наиболее перспективных направлений материаловедения является получение функциональных материалов с заданными свойствами для потребностей современной промышленности. Такие материалы должны обладать уникальными свойствами, необходимыми для условий работы конечного изделия. К таким материалам относят ферриты. Последние получили значительное распространение в промышленности в различных сферах, таких как энергетика, микроэлектроника [1–3]. Их применение обусловлено рядом факторов, среди них: подходящие физические параметры (высокие значения коэрцитивной силы, магнитной проницаемости), а также технологические (относительно минимальные затраты на синтез и формовку изделий) [3]. Кроме того, свойства материалов на основе ферритов можно изменять в широком диапазоне значений в зависимости от модифицирования их кристаллической структуры [4]. Примером таких материалов могут быть гексаферриты М-типа [5]. Отличительной особенностью данных материалов является наличие исходной матрицы, в которой железо может быть замещено другими элементами, например, титаном [2], алюминием [5], марганцем [6], цинком [7] и т. д. В ряде работ [8, 9] обоснованы эти свойства гексаферритов М-типа уникальной кристаллографической структурой магнетоплюмбита. Выбор метода синтеза гексаферрита бария зависит от структуры и свойств предполагаемого конечного изделия. Так, для получения монокристаллического гексаферрита бария используют метод спонтанной кристаллизации в воздушной атмосфере с применением печи сопротивления [10]. Кроме того, часто применяют другие методы синтеза гексаферрита бария, такие как золь-гель [11], соосаждения [12], твердофазный синтез [13] и метод гидро-

термальных реакций [14]. В данной работе был использован метод твердофазного синтеза, поскольку он обеспечивает высокий выход годного продукта при минимальных экономических издержках, а также высокую воспроизводимость экспериментальных данных для сбора статистики [15]. Аналогичные исследования, в которых гексаферрит бария был получен твердофазным синтезом, также указывают на эффективность данного метода.

Анализ работ [16–18] показывает, что наибольший диапазон изменения магнитных свойств гексаферритов бария проявляется, если комбинировать разные доли замещения железа другими металлами. Кроме того, было установлено, что один и тот же замещающий элемент может присутствовать в измененной матрице гексаферрита бария в различных валентных состояниях [2].

В качестве таких элементов используют Mn и Ti. Исследования, посвященные легированию гексаферрита бария данными элементами, позволяют сделать вывод о том, что данные материалы перспективны для микроволновой техники и электроники [19–21].

В данной работе проведен синтез гексаферрита бария методом твердофазного спекания с использованием Mn и Ti в качестве легирующих элементов.

Экспериментальная часть

Исходными компонентами для приготовления образцов являлись порошки оксидов железа (Fe_2O_3), алюминия (Mn_2O_3), титана (TiO_2) и карбоната бария (BaCO_3). Все используемые химические реактивы имели квалификацию ЧДА.

Исходные вещества отмеряли в заданных стехиометрических отношениях, смешивали и перетирали в течение 30 минут в агатовой ступе. В табл. 1 представлен расчет массовой доли исходных веществ, необходимых для синтеза образцов, в общей смеси шихты.

Расчет массовой доли компонентов

Таблица 1

№	Химическая формула	Массовая доля компонентов			
		BaCO_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	TiO_2
1	$\text{BaFe}_{11,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	0,1708	0,8154	0,0068	0,0069
2	$\text{BaFe}_{11,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	0,1708	0,7878	0,0068	0,0345
3	$\text{BaFe}_{10,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_1\text{O}_{19}$	0,1708	0,7532	0,0068	0,0691

После перетирания полученную смесь прессовали в таблетки. Прессование производили в металлической пресс-форме диаметром 20 мм при помощи лабораторного гидравлического пресса. Усилие прессования составляло 3 т/см².

Полученные таблетки помещали на платиновом листе в высокотемпературную электропечь и спекали при температурах 1400 °С в течение 5 часов. Платиновая подложка необходима для предотвращения взаимодействия образца с элементами футеровки печи. Скорость нагрева печи составляла 400 °С/ч. Скорость охлаждения печи до 900 °С составляла 100 °С/ч, при меньших температурах скорость охлаждения не контролировали.

В результате операции спекания было получено три керамических образца с различным химическим составом.

Фазовый состав и структуру полученных образцов изучали при помощи порошкового дифрактометра фирмы Rigaku модель Optima IV (излучение Cu-K α). Морфологические особенности поверхности и элементный состав изучали при помощи электронного сканирующего микроскопа фирмы JEOL модель JSM7001F, оборудованного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA X-max 80 (Oxford Instruments).

Области фазовых переходов определяли по кривым ДСК, которые снимали при помощи синхронного термического анализатора (ТГ–ДСК) Netzsch STA 449F1 Jupiter.

Обсуждение результатов

В табл. 2 представлен элементный состав по данным энергодисперсионной спектроскопии и рассчитанные брутто-формулы синтезированных образцов. Из табл. 2 видно, что брутто-формулы с удовлетворительной точностью соответствуют изначально заданному составу шихты.

Таблица 2

Элементный состав образцов

№	Содежание элемента, %					Брутто-формула
	Mn	Ti	Fe	Ba	O	
1	0,39	0,36	40,83	3,59	54,83	$BaFe_{11,75}Mn_{0,1}Ti_{0,1}O_{19}$
2	0,36	1,70	39,53	3,31	55,10	$BaFe_{11,45}Mn_{0,1}Ti_{0,5}O_{19}$
3	0,35	3,06	34,18	3,01	59,41	$BaFe_{10,96}Mn_{0,1}Ti_1O_{19}$

На рис. 1 представлены кривые рентгеновской дифракции исследуемых образцов. Вертикальными линиями обозначены литературные данные [22]. Совпадение положений и интенсивностей рефлексов, приведённых в литературе, и на экспериментальных спектрах свидетельствует о том, что структура полученных образцов совпадает со структурой гексаферрита бария. Образцы являются монофазными.

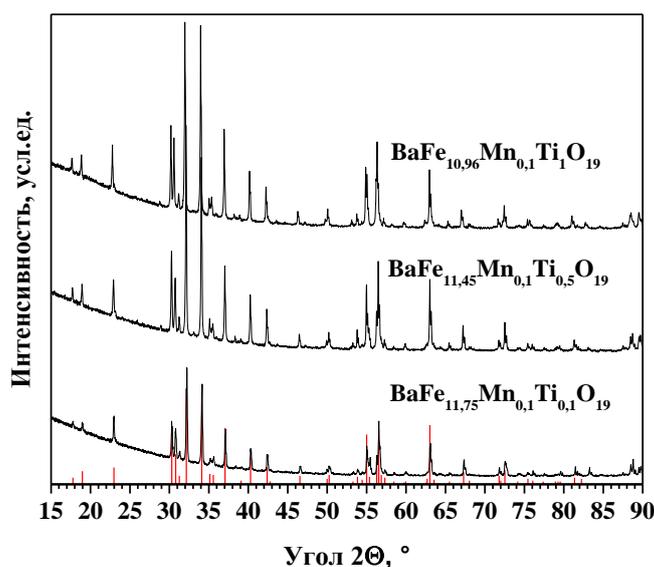


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных при температуре $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вертикальными линиями обозначены литературные данные [22]

Используя данные порошковых рентгенограмм, были рассчитаны параметры элементарной ячейки исследуемых образцов (табл. 3). Из таблицы видно, что при совместном замещении атомов железа атомами марганца и титана происходит искажение кристаллической решетки, при этом ее изменение не одинаково для различных кристаллографических направлений. Параметр a и b немного увеличен при малых степенях замещения марганцем и титаном. Дальнейшее увеличение концентрации титана при неизменной концентрации марганца приводит к монотонному уменьшению параметров a и b до степени замещения титаном 0,5 и марганцем 0,1. При степени замещения титаном 1 и марганцем 0,1 параметры a и b снова увеличены. Параметр c меньше при малых степенях замещения и при дальнейшем повышении концентрации титана монотонно возрастает.

Таблица 3

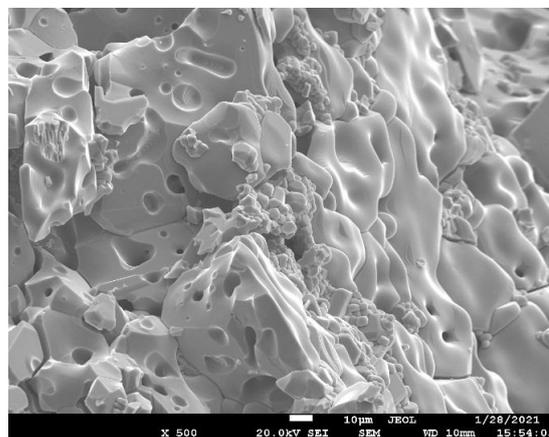
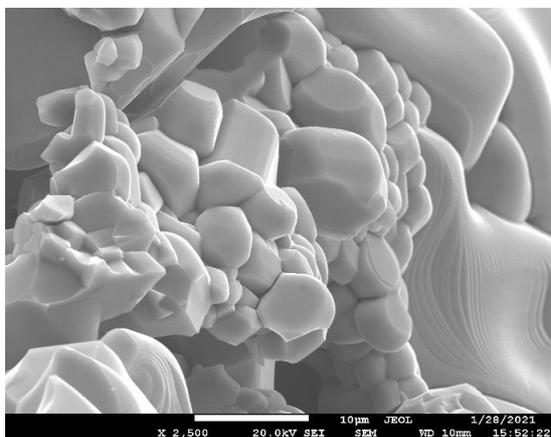
Параметры кристаллической решетки

№	Химическая формула	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
1	$BaFe_{11,75}Mn_{0,1}Ti_{0,1}O_{19}$	$5,8946 \pm 0,0003$	$5,8946 \pm 0,0003$	$23,1964 \pm 0,0012$
2	$BaFe_{11,45}Mn_{0,1}Ti_{0,5}O_{19}$	$5,89184 \pm 0,00018$	$5,89184 \pm 0,00018$	$23,2252 \pm 0,0007$
3	$BaFe_{10,96}Mn_{0,1}Ti_1O_{19}$	$5,89217 \pm 0,00012$	$5,89217 \pm 0,00012$	$23,2949 \pm 0,0006$
4	$BaFe_{12}O_{19}$ [22]	$5,8945 \pm 0,0005$	$5,8945 \pm 0,0005$	$23,215 \pm 0,003$

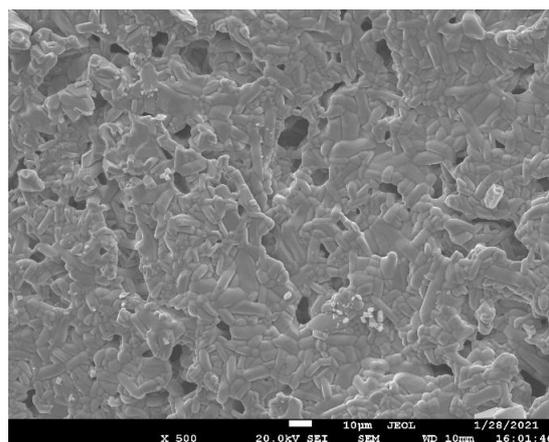
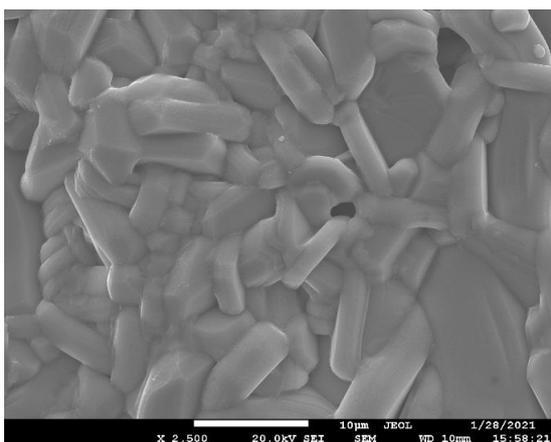
Искажение кристаллической решетки связано с замещением атомов железа Fe^{3+} , имеющих эффективный ионный радиус (0,63 Å) [23], на атомы Mn^{3+} (0,65 Å) и Ti^{4+} (0,42 Å, при КЧ= 4) [23]. Это может быть объяснено тем, что немонотонный характер изменения параметров кристаллической решетки связан с нерегулярным замещением замещающих элементов при малых концентрациях.

Физическая химия

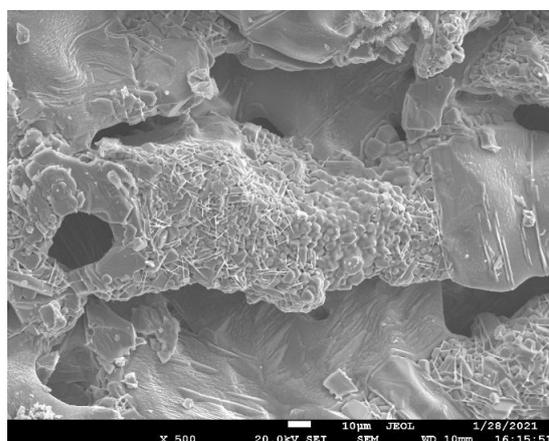
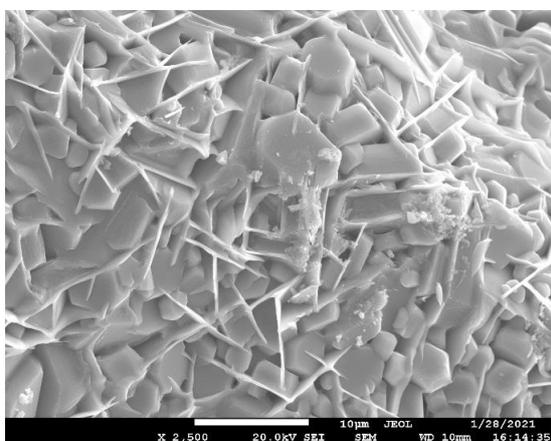
На рис. 2 (а–в) представлена морфология поверхности синтезированных образцов при увеличении 500 и 2500 крат. Из рис. 2, а видно, что полученные керамические образцы имеют большое количество микропор, средний размер которых варьируется в диапазоне 5–50 мкм. Также видно, что во всех образцах происходит формирование микросталлов, имеющих форму шестигранных пластинок, средний размер которых варьирован в диапазоне 1–10 мкм. Габитус сформировавшихся кристаллитов служит дополнительным доказательством того, что в результате твердофазной реакции происходит формирование гексагональных ферритов.



а)



б)



в)

Рис. 2. Электронные изображения морфологии поверхности образцов, синтезированных при температуре 1400 °С: а – $\text{BaFe}_{11,75}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, б – $\text{BaFe}_{11,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$, в – $\text{BaFe}_{10,96}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_1\text{O}_{19}$

На рис. 2, в видно, что в пространстве между кристаллитами имеются образования в виде тонких пластинок. Внешний вид образований отличен от кристаллов гексаферрита бария. Поэтому они могут быть фазой титаната бария, хотя по данным рентгеновской дифракции образец монофазный. Следовательно, можно предположить, что содержание этой фазы меньше предела чувствительности дифрактометра или данная фаза является рентгеноаморфной, что не позволяет идентифицировать её данным методом.

На рис. 3 представлены кривые дифференциально сканирующей калориметрии, зарегистрированные при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Из рис. 3 видно, что на всех образцах возникает тепловой эффект, температура и интенсивность которого монотонно убывает с увеличением степени замещения титаном. Данный тепловой эффект происходит без потери массы образца, а также не происходит спекания и изменения плотности порошка исследуемой пробы. Следовательно, можно сделать вывод, что данный тепловой эффект – следствие фазового перехода второго рода.

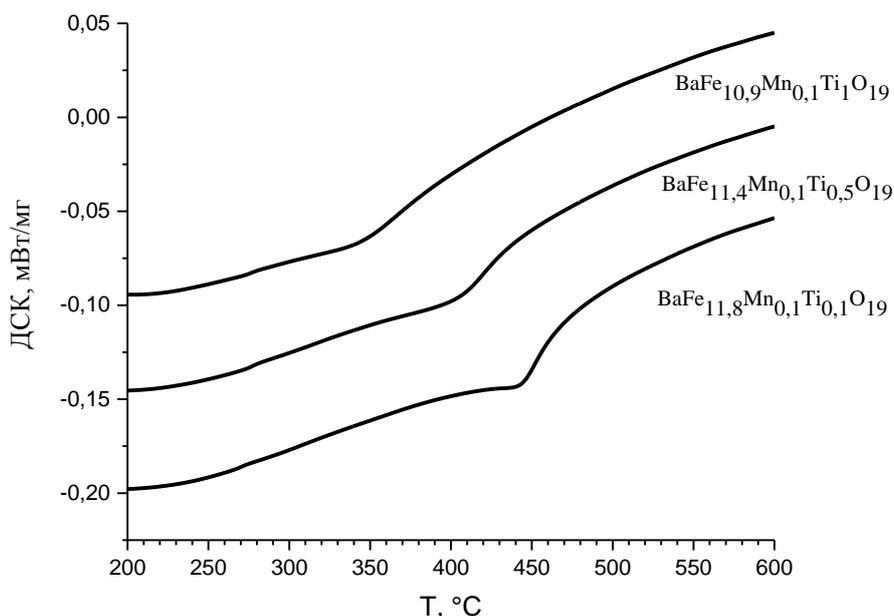


Рис. 3. Кривые дифференциально сканирующей калориметрии, полученные для исследуемых образцов при нагреве со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

Фазовые переходы второго рода обладают скачкообразным изменением теплоемкости вещества, при этом внутренняя энергия и объем неизменны. Ферриты со структурой магнетоплюмбита можно отнести к ферромагнетикам. При нагревании ферромагнитных материалов до определенной температуры (температура Кюри) происходит переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

Переход ферромагнетика через температуру Кюри сопровождается скачкообразным изменением теплоемкости и изменением магнитных свойств.

Из рис. 4 видно, что величина теплового эффекта достаточно низкая. Поэтому для повышения чувствительности прибора использована большая навеска образца. Также было выявлено, что при изменении скорости нагрева печи термоанализатора, максимум теплового эффекта смещён. Этот эффект можно объяснить низкой теплопроводностью исследуемого материала. На рис. 4 представлена зависимость максимума величины теплового эффекта от скорости нагрева печи термоанализатора. Из рис. 4 следует, что температура максимума величины теплового эффекта аппроксимирована в линейную зависимость от скорости нагрева печи. Предположив линейную взаимосвязь между скоростью нагрева и точкой Кюри в данных условиях, можно получить истинное значение температуры Кюри при нулевой скорости нагрева.

В табл. 4 указаны температуры Кюри исследуемых образцов, полученные по данным сканирующей дифференциальной калориметрии с учетом скорости нагрева печи. Температура Кюри для исходного гексаферрита бария приведена из литературных источников [24–26].

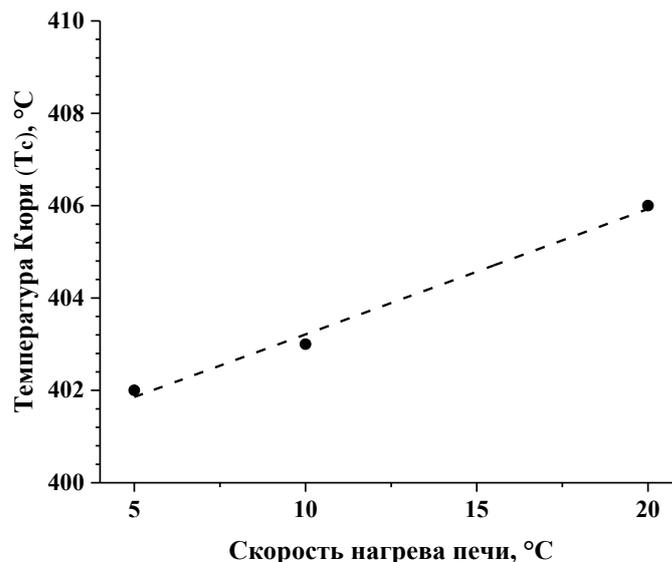


Рис. 4. Зависимость влияния скорости нагрева печи термоанализатора на температуру фазового перехода (температуру Кюри) для образца $\text{BaFe}_{11,75}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$

Таблица 4
Температура Кюри исследуемых образцов, T_c

№	Химическая формула	Температура Кюри T _c , °C
1	$\text{BaFe}_{11,75}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	438
2	$\text{BaFe}_{11,45}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	401
3	$\text{BaFe}_{10,96}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_1\text{O}_{19}$	322
	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [24–26]	457

Из табл. 4 видно, что значение температуры Кюри в результате замещения атомов железа атомами титана и марганца монотонно убывает по сравнению с исходным значением для гексаферрита бария.

Заключение

Методом твердофазного синтеза впервые получена ферритовая керамика состава $\text{BaFe}_{(11,9-x)}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, где $x = 0,1; 0,5$ и 1 со структурой магнетоплюмбита. Отработаны физико-химические параметры синтеза. Проведенные исследования показали, что оптимальная температура для протекания твердофазной реакции $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Время изотермической выдержки составляет 5 часов.

Исследование методом рентгеноструктурного анализа позволили выявить закономерности в искажении элементарной ячейки. Было выявлено, что параметры элементарной ячейки имеют немонотонный характер изменения при увеличении степени замещения железа. Вероятно, это может быть связано с нерегулярностью распределения по позициям железа замещающих элементов при малых концентрациях.

Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии выявили фазовый переход второго рода, который связан с переходом образца из ферромагнитного состояния в парамагнитное (температура Кюри). Увеличение концентрации замещающих атомов марганца и титана приводит к уменьшению температуры Кюри. Это обусловлено снижением сил обменного взаимодействия при замещении железа титаном и марганцем.

Концепция, экспериментальная работа, обработка результатов поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 20-38-70057. В части обеспечения доступа к оборудованию работа частично поддержана грантом Президента РФ для молодых докторов наук (МД – 5612.2021.4).

Литература

1. Кристаллическая структура, магнитные и микроволновые свойства твердых растворов $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) / А.В. Труханов, С.В. Труханов, В.А. Турченко и др. // Физика твердого тела. – 2016. Т. 58, вып. 9. – С. 1733–1738.
2. Electromagnetic and Microwave Absorption Properties of $BaMg_xCo_{1-x}TiFe_{10}O_{19}$ / J. Chen, P. Meng, M. Wang et al. / J. Alloys Compd. – 2016. – vol. 679. – pp. 335–340. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.04.001.
3. Устинов, А. Ферритовые материалы для устройств СВЧ-электроники. Основные критерии выбора / А. Устинов, В. Кочемасов, Е. Хасьянова // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2015. – № 8. – С. 86–92.
4. Твердофазный синтез частично замещенного титаном гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ / Д.А. Винник, Д.С. Клыгач, А.С. Чернуха и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 28–33. DOI: 10.14529/met170304.
5. Мультиферроидные свойства и структурные особенности Al-замещенных гексаферритов бария М-типа / А.В. Труханов, С.В. Труханов, В.Г. Костишин и др. // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, № 4. – С. 721–729.
6. AC Susceptibility and Hyperfine Interactions of Mg-Ca Ions Co-Substituted $BaFe_{12}O_{19}$ Nanohexaferrites / M.A. Almessiere, Y. Slimani, H. Güngüneş et al. // Ceram. Int. – 2019. – Vol. 45, iss. 8. – P. 10048–10055. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.050
7. Influence of Zn Substitution on Structural, Microstructural and Dielectric Properties of Nanocrystalline Nickel Ferrites / S. Sharma, K. Verma, U. Chaubey et al. // Mater. Sci. Eng. B-Adv. – 2010. – Vol. 167, iss. 3. – P. 187–192. DOI: 10.1016/j.mseb.2010.02.015.
8. Control of Electromagnetic Properties in Substituted M-Type Hexagonal Ferrites / A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina et al. // J. Alloys Compd., 2018, vol. 754. pp. 247–256. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.150.
9. Electronic Structure and Multiferroic Properties of (Y, Mn)-Doped Barium Hexaferrite Compounds / P.D. Thang, N.H. Tiep, T.A. Ho, et al. // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 867. – No. 158794. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158794
10. Винник, Д.А. Получение монокристаллов $BaFe_{10,5}Mn_{1,5}O_{19}$ из раствора / Д.А. Винник, И. Захарчук, Э. Ляхдеранта // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 2. – С. 28–33. DOI: 10.14529/met160204.
11. Magnetic Properties and Mössbauer Spectroscopy of Cu-Mn Substituted $BaFe_{12}O_{19}$ Hexaferrites / A. Baykal, H. Güngüneş, H. Sözeric, et al. // Ceram. Int. – 2017. – Vol. 43, iss. 17. – P. 15486–15492. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.096.
12. Synthesis and Properties of Barium Ferrite Nano-Powders by Chemical Co-Precipitation Method / S.L. Hu, J. Liu, H.Y. Yu, Z.W. Liu // J. Magn. Magn. Mater., 2019. – Vol. 473. – P. 79–84. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.10.044.
13. Influence of Titanium Substitution on Structure, Magnetic and Electric Properties of Barium Hexaferrites $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ / D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin, A.Yu. Starikov et al. // J. Magn. Magn. Mater., 2020. – Vol. 498. – No. 166117. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166117.
14. Hydrothermal Synthesis of Pure $BaFe_{12}O_{19}$ Hexaferrite Nanoplatelets Under High Alkaline System / L. Zhao, X. Lv, Y. Wei, et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2013. – Vol. 332. – P. 44–47. DOI: 10.1016/j.jmmm.2012.11.056.
15. Синтез и структура керамики бизамещенного гексаферрита М-типа $BaFe_{(11,5-x)}Ti_{0,5}Al_xO_{19}$ / И.А. Солизода, В.Е. Живулин, Д.П. Шерстюк и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 4. – С. 110–119. DOI: 10.14529/chem200408.
16. Mn-Doped (Ba, Y) $Fe_{12}O_{19}$ Hexaferrites: Crystal Structure and Oxidation States of Mn and Fe / P.D. Thang, T.A. Ho, N.T. Dang et al. // Curr. Appl. Phys. – 2020. – Vol. 20, iss. 11. – P. 1263–1267. DOI: 10.1016/j.cap.2020.08.018.
17. Bsoul, I. Structural and Magnetic Properties $BaFe_{12-2x}Ti_xRu_xO_{19}$ / I. Bsoul, S.H. Mahmood, Abdel-Fatah Lehlooh // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 498, iss. 2. – P. 157–161. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.03.142.

18. Microwave Properties of Aluminum-Substituted Barium Hexaferrite $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ Ceramics in the Frequency Range of 32–50 GHz / M.G. Vakhitov, D.S. Klygach, D.A. Vinnik et al. // J. Alloys Compd. – 2020. – Vol. 816. – No. 152682. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152682.
19. Влияние ионов Mn^{2+} на магнитную микроструктуру гексаферритов / Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, А.А. Валиуллин // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, вып. 1. – С. 76–80.
20. Microstructural and Magnetic Properties of Ti^{2+} - Mn^{4+} Substituted Barium Hexaferrite / M. Manawan, A. Manaf, B. Soegijono, et al. // Adv. Mater. Res. – 2014. – Vol. 896. – P. 401–405. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.896.401
21. Sözeri, H. Magnetic, Dielectric and Microwave Properties of M–Ti Substituted Barium Hexaferrites (M= Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) / H. Sözeri, H. Deligöz, H. Kavas, A. Baykal // Ceram. Int. – 2014. – Vol. 40, iss. 6. – P. 8645–8657. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.082
22. Wong-Ng W, McMurdie H, Paretzkin B, Hubbard C, Dragoo A. JCPDS card No. 39-1471. NBS (USA), ICDD Grant-in Aid. 1988
23. Shannon, R.D., Prewitt, C.T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // Acta Cryst. B. – 1969. – Vol. 25. – P. 925–946.
24. In Situ Generated Dense Shellengaged Ostwald Ripening: A Facile Controlled-Preparation for $BaFe_{12}O_{19}$ Hierarchical Hollow Fiber Arrays / Mou F.-Z., Guan J.-G., Sun Z.-G. et al. // J. Solid State Chem. – 2010. – Vol. 183. – P. 736–743.
25. Watanabe, K. Growth of Minute Barium Ferrite Single Crystals from a Na_2O - B_2O_3 Flux System / K. Watanabe // J. Cryst. Growth. – 1996. – Vol. 169. – P. 509–518.
26. Synthesis, Structure and Properties of Barium and Barium Lead Hexaferrite / S.A. Gudkova, D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2019. – Vol. 470. – P. 101–104. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.11.114

Павлова Ксения Петровна – инженер, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: pavlovakp@susu.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

Солизода Иброхими Ашурали – инженер-исследователь, 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

Пунда Александр Юрьевич – инженер, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: pundau@susu.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

Шерстюк Дарья Петровна – инженер-исследователь, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: daryasherstyuk77@gmail.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

Поступила в редакцию 24 февраля 2021 г.

SYNTHESIS OF FERRITIC CERAMICS $BaFe_{(11.9-x)}Mn_{0.1}Ti_xO_{19}$ BY SOLID-PHASE REACTION

K.P. Pavlova¹, pavlovakp@susu.ru
V.E. Zhivulin^{1,2}, zhivulinve@mail.ru
I.A. Solizoda^{1,3}, solehzoda-i@mail.ru
A. Yu. Punda¹, solehzoda-i@mail.ru
A. Yu. Starikov¹, starikov-andrey@mail.ru
D.P. Sherstyuk¹, daryasherstyuk77@gmail.com
D.A. Vinnik¹, vinnikda@susu.ru

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² South Ural State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, Russian Federation

³ Tajik National University, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Barium hexaferrite is among substances that are used to create materials in the field of electronics and energetics. Its special magnetic properties are important: high coercivity, magnetic permeability, etc. Recently the scientific community has shown great interest in the block structure of this material, which is expressed in high publication activity. However, an exhaustive review of the structure and properties of barium hexaferrite substituted with manganese and titanium has not yet been presented. Exactly these alloying elements, according to theoretical justifications, should significantly modify the crystal lattice and the properties of the object under study. In this paper the objects of research are ferritic materials with the structure of magneto plumbite. The aim of the study is to obtain a substituted ferrite composition $BaFe_{(11.9-x)}Mn_{0.1}Ti_xO_{19}$, where $x = 0.1, 0.5, \text{ and } 1$. In the course of the study the technology of obtaining the investigated material by solid-phase synthesis has been developed. It is shown that the optimal synthesis temperature is $1400\text{ }^\circ\text{C}$ at an exposure time of 5 hours. The chemical composition was controlled by scanning electron microscopy with the function of microanalysis. It was also determined that the obtained ceramic samples had a large number of micropores, the average size of which was in the range of 5–50 micrometers. The lattice parameters of the synthesized material were evaluated using X-ray diffraction analysis. The nonmonotonicity of the change in the unit cell parameters was revealed. A correlation was established between the change in the Curie temperature and the increase in the concentration of alloying elements by differential scanning calorimetry.

Keywords: barium hexaferrite, substitution, manganese, titanium, ceramics, solid-phase synthesis.

References

1. Trukhanov A.V., Trukhanov S. V., Turchenko V. A., Oleynik V. V., Yakovenko E. S., Matsui L. Yu., Vovchenko L. L., Launets V. L., Kazakevich I. S., Dzhabarov S. G. [Crystal Structure, Magnetic and Microwave Properties of Solid Solutions $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$] *Journal of Solid State Physics*, 2016, vol. 9, no. 58, pp. 1733–1738. (in Russ.)]
2. Chen J., Meng P., Wang M. et al. Electromagnetic and Microwave Absorption Properties of $BaMg_xCo_{1-x}TiFe_{10}O_{19}$. *J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 679, pp. 335–340. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.04.001.
3. Ustitinov A., V. Kokhemasov, E. Khas'yanova [Ferrite Materials for Microwave Electronics Devices. Main Selection Requirements] *Electronics: Science, Technology, Business*. [Founder of Russia], 2015, no. 8, pp. 86–92. (in Russ.)
4. Vinnik D.A., Klygach D.S., Chernukha A.S., Zhivulin V.E., Galimov D.M., Starikov A.Yu., Rezviy A.V., M.E. Semyonov, Vakhitov M.G. [Solid-Phase Synthesis of Titanium Substituted Barium Hexaferrite $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$] *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 28–33. (in Russ.) DOI:10.14529/met170304
5. Trukhanov A.V., Trukhanov S. V., Kostishin V. G., Panina L. V., Salem M. M., Kazakevich I. S., Turchenko V. A., Kochervinsky V. V., Krivchenya D. A. [Multiferroic Properties and Structural Fea-

tures of Al-Substituted M-type Barium Hexaferrites] *Solid State Physics*, 2017, vol. 59, no. 4, pp. 721–729. (in Russ.) DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44274.328

6. Almessiere M.A., Slimani Y., Güngüneş H. et al. AC Susceptibility and Hyperfine Interactions of Mg-Ca Ions Co-Substituted BaFe₁₂O₁₉ Nanohexaferrites. *Ceram. Int.*, 2019, vol. 45, iss. 8, pp. 10048–10055. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.050

7. Sharma S., Verma K., Chaubey U. et al. Influence of Zn Substitution on Structural, Microstructural and Dielectric Properties of Nanocrystalline Nickel Ferrites. *Mater. Sci. Eng. B-Adv.*, 2010, vol. 167, iss. 3, pp. 187–192. DOI: 10.1016/j.mseb.2010.02.015.

8. Control of Electromagnetic Properties in Substituted M-Type Hexagonal Ferrites / Trukhanov A.V., Kostishyn V.G., Panina L.V. et al. *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 754, pp. 247–256. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.150.

9. Thang P.D., Tiep N.H., Ho T.A. et al. Electronic Structure and Multiferroic Properties of (Y, Mn)-Doped Barium Hexaferrite Compounds. *J. Alloys Compd.*, 2021, vol. 867, no. 158794. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158794

10. Vinnik D.A., Zakharchuk I., Lähderanta E. [BaFe_{10.5}Mn_{1.5}O₁₉ Single Crystal Growth]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 2, pp. 28–33. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160204]

11. Baykal A., Güngüneş H., Sözeric H., et al. Magnetic Properties and Mössbauer Spectroscopy of Cu-Mn Substituted BaFe₁₂O₁₉ Hexaferrites. *Ceram. Int.*, 2017, vol. 43, iss. 17, pp. 15486–15492. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.096.

12. Hu S.L., Liu J., Yu H.Y., Liu Z.W. Synthesis and Properties of Barium Ferrite Nano-Powders by Chemical Co-Precipitation Method. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, vol. 473, pp. 79–84. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.10.044.

13. Vinnik D.A., Zhivulin V.E., Starikov A.Yu. et al. Influence of Titanium Substitution on Structure, Magnetic and Electric Properties of Barium Hexaferrites BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, vol. 498, no 166117. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166117.

14. Zhao L., Lv X., Wei Y., et al. Hydrothermal Synthesis of Pure BaFe₁₂O₁₉ Hexaferrite Nanoplatelets Under High Alkaline System. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2013, vol. 332, pp. 44–47. DOI: 10.1016/j.jmmm.2012.11.056.

15. Solizoda I.A., Zhivulin V.E., Sherstyuk D.P., Starikov A.Yu., Trofimov E.A., Zaitseva O.V., Vinnik D.A. [Synthesis and Structure of Ceramics of Bisubstituted M-Type Hexaferrite BaFe_(11.5-x)Ti_{0.5}Al_xO₁₉]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.*, 2020, vol. 12, no. 4, pp. 110–119. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200408

16. Thang P.D., Ho T.A., Dang N.T. et al. Mn-Doped (Ba, Y)Fe₁₂O₁₉ Hexaferrites: Crystal Structure and Oxidation States of Mn and Fe. *Curr. Appl. Phys.*, 2020, vol. 20, iss. 11, pp. 1263–1267. DOI: 10.1016/j.cap.2020.08.018.

17. Bsoul I., Mahmood S.H., Abdel-Fatah Lehlooh Bsoul, I. Structural and Magnetic Properties BaFe_{12-2x}Ti_xRu_xO₁₉. *J. Alloys Compd.*, 2010, vol. 498, iss. 2, pp. 157–161. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.03.142.

18. Vakhitov M.G., Klygach D.S., Vinnik D.A. et al. Microwave Properties of Aluminum-Substituted Barium Hexaferrite BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ Ceramics in the Frequency Range of 32–50 GHz. *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 816, no. 152682. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152682.

19. Bashkirov Sh. Sh., Liberman A. B., Vallilin A. A., Zaripova L. D., Kokin S. C. [Influence of Mn²⁺ Ions on the Magnetic Microstructure of Hexaferrites] *Solid State Physics*, 2000, vol. 1, no. 42, pp. 76–80. (in Russ.)

20. Manawan M., Manaf A., Soegijono B. et al. Microstructural and Magnetic Properties of Ti²⁺–Mn⁴⁺ Substituted Barium Hexaferrite. *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 896, pp. 401–405. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.896.401

21. Sözeri H., Deligöz H., Kavas H., Baykal A. Magnetic, Dielectric and Microwave Properties of M–Ti Substituted Barium Hexaferrites (M=Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺). *Ceram. Int.*, 2014, vol. 40, iss. 6, pp. 8645–8657. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.082

22. JCPDS card No. 39-1471./ W. Wong-Ng, H. McMurdie, B. Paretzkin, C. Hubbard, A. Drago // NBS (USA), ICDD Grant-in Aid., 1988.

23. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Cryst.*, 1969, В 25, pp. 925–946.
24. Mou F.-Z., Guan J.-G., Sun Z.-G., et al. In Situ Generated Dense Shellengaged Ostwald Ripening: A Facile Controlled-Preparation for $BaFe_{12}O_{19}$ Hierarchical Hollow Fiber Arrays. *J. Solid State Chem.*, 2010, vol. 183, pp. 736–743.
25. Watanabe K. Growth of Minute Barium Ferrite Single Crystals from a $Na_2O-B_2O_3$ Flux System. *J. Cryst. Growth.*, 1996, vol. 169, pp. 509–518.
26. Gudkova S.A., Vinnik D.A., Zhivulin V.E. et al. Synthesis, Structure and Properties of Barium and Barium Lead Hexaferrite. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, vol. 470, pp. 101–104. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.11.114

Received 24 February 2021

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Получение ферритовой керамики $BaFe_{(11,9-x)}Mn_{0,1}Ti_xO_{19}$ методом твердофазной реакции / К.П. Павлова, В.Е. Живулин, И.А. Солизода и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022. – Т. 14, № 1. – С. 125–135. DOI: 10.14529/chem220114

FOR CITATION

Pavlova K.P., Zhivulin V.E., Solizoda I.A., Punda A.Yu., Starikov A.Yu., Sherstyuk D.P., Vinnik D.A. Synthesis of Ferritic Ceramics $BaFe_{(11,9-x)}Mn_{0,1}Ti_xO_{19}$ by Solid-Phase Reaction. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022, vol. 14, no. 1, pp. 125–135. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem220114
