

DOI: 10.17516/1999-494X-0416

УДК 537.226

## **Features of Barium and Strontium Titanates and Ferrites Synthesized from a Melt in a Solar Furnace**

**Mukhammad-S. Paizullakhanov<sup>\*a</sup>, Erkin Z. Nodirmatov<sup>a</sup>,  
Otabek T. Rajamatov<sup>a</sup>, Abdurashid A. Kholmatov<sup>b</sup>,  
Nulifar H. Karshiyeva<sup>c</sup> and Akbarjon F. Turayev<sup>d</sup>**

*<sup>a</sup>Materials Science Institute  
of Academy of Sciences Republic of Uzbekistan  
Tashkent, Republic of Uzbekistan*

*<sup>b</sup>Fergana Polytechnic Institute  
Fergana, Republic of Uzbekistan*

*<sup>c</sup>Tashkent State Technical University  
Tashkent, Republic of Uzbekistan*

*<sup>d</sup>Bukhara State University  
Bukhara, Republic of Uzbekistan*

Received 13.03.2022, received in revised form 21.07.2022, accepted 18.08.2022

**Abstract.** A ferro ceramic material based on titanate and a magnetic material based on barium and strontium ferrite obtained by furnace-based melt synthesis have been studied. A nonmonotonic characteristic feature of doping barium titanate with iron oxide Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which consists in constructing the permittivity of BaTiO<sub>3</sub>, has been revealed. The optimal concentration of doping of iron oxide is determined – 6 mol.%, beyond which saturation of the dependence curves of the dielectric properties of barium titanate is observed. It was revealed that barium and strontium ferrites exhibit high-temperature multiferroic properties.

**Keywords:** ferro ceramic material, barium titanate, alloying, magnetic material, barium ferrite, fused material, solar furnace, dielectric constant.

Citation: Paizullakhanov, M.S., Nodirmatov, E.Z., Rajamatov, O.T., Kholmatov, A.A., Karshiyeva, N. Kh., Turayev, A.F. Features of barium and strontium titanates and ferrites synthesized from a melt in a solar furnace. J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol., 2022, 15(5), 553–560. DOI: 10.17516/1999-494X-0416

## Особенности титанатов и ферритов бария-стронция, синтезированных из расплава на солнечной печи

М.-С. Пайзуллаханов<sup>а</sup>,

Э.З. Нодирматов<sup>а</sup>, О.Т. Ражаматов<sup>а</sup>,

А.А. Холматов<sup>б</sup>, Н.Х. Каршиева<sup>в</sup>, А.Ф. Тураев<sup>г</sup>

<sup>а</sup>Институт материаловедения академии наук Республики Узбекистан  
Республика Узбекистан, Ташкент

<sup>б</sup>Ферганский политехнический институт  
Республика Узбекистан, Фергана

<sup>в</sup>Ташкентский государственный технический университет  
Республика Узбекистан, Ташкент

<sup>г</sup>Бухарский государственный университет  
Республика Узбекистан, Бухара

**Аннотация.** Изучены сегнетокерамический материал на базе титаната и магнитный материал на базе феррита бария и стронция, полученные методом синтеза из расплава на солнечной печи. Выявлен немонотонный характер влияния легирования титаната бария оксидом железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, заключающийся в увеличении диэлектрической проницаемости BaTiO<sub>3</sub>. Определена оптимальная концентрация легирования оксида железа – 6 мол.%, за превышением которого наблюдается насыщение кривых зависимостей диэлектрических свойств титаната бария. Выявлено, что ферриты бария и стронция проявляют высокотемпературные мультиферроидные свойства.

**Ключевые слова:** сегнетокерамический материал, титанат бария, легирование, магнитный материал, феррит бария, плавленный материал, солнечная печь, диэлектрическая проницаемость.

Цитирование: Пайзуллаханов, М.-С. Особенности титанатов и ферритов бария-стронция, синтезированных из расплава на солнечной печи / М.-С. Пайзуллаханов, Э.З. Нодирматов, О.Т. Ражаматов и др. // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2022, 15(5). С. 553–560. DOI: 10.17516/1999-494X-0416

Первопричина появления жизни на Земле – свет, испускаемый Солнцем, мощность излучения которого оценивается примерно в 1360 Вт/м<sup>2</sup>. Для эффективного использования солнечной энергии необходимо преобразовать ее в тепловую или электрическую. Для этого используются зеркально концентрирующие системы (ЗКС), способные сконцентрировать солнечное излучение в фокусе диаметром  $d$  в  $n$  раз пропорционально коэффициенту отражения зеркал и диаметра концентратора  $D$

$$n = \left(\frac{D}{d}\right)^2 \rho_{\text{отр}}$$

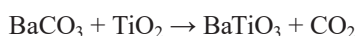
Концентрированный поток солнечного излучения в фокальной зоне ЗКС имеет характер гауссово распределение интенсивности по диаметру фокального пятна на лучевоспринимающей поверхности приемника [1]. ЗКС большой тепловой мощности (1000 кВт) были построены в 1962–1968 гг. во Франции и в 1980–1987 гг. в Узбекистане. Функциональные и технологические возможности таких гелиоустановок позволяют достигать высоких температур и поэтому широко применяются в технологических процессах обработки материалов (сварка, упрочнение поверхности [2], синтез и переработка неметаллических материалов – керамика, фуллерены,

углеродные нанотрубки, алюминатные цементы кальция и производство извести, производство кремния и алюминия [3]).

Солнечные технологии, в отличие от традиционных, характеризуются высокой скоростью нагрева, позволяют получить мелкодисперсный однородный материал высокой химической чистоты. Такие особенности обуславливают возможности создания усовершенствованной керамики, композитов интерметаллических составов, функционально-градиентных материалов [4–11].

В данной работе нами изучены образцы титанатов и ферритов бария, синтезированные из расплава на солнечной печи стехиометрической смеси оксид титана  $\text{TiO}_2$ , или железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с карбонатами бария  $\text{BaCO}_3$  квалификации х.ч. На базе измельченной до тонины 063 смеси формовались (50 МПа) образцы таблетки диаметром 3 мм и толщиной 2 мм, которые устанавливались на фокальную плоскость солнечной печи и расплавлялись под воздействием концентрированного солнечного излучения при различных плотностях светового потока (100–300 Вт/см<sup>2</sup>). Отливки охлаждались в первом случае методом слива в воду, при которой скорость охлаждения составляла порядка 1000 град/с. Во втором случае расплав был охлажден в условиях отключения потока концентрированного солнечного излучения (КСИ) на поверхности водоохлаждаемой подложки.

Кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) (рис. 1) смеси  $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$  обнаруживали эндотермический пик при 825<sup>o</sup>С, соответствующий твердофазной реакции



Рентгенофазовый анализ, проведенный на спеченных образцах на установке ДРОН-3М с медным излучением, свидетельствовал об образовании тетрагональной фазы  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 2).

На рис. 3 приведена зависимость диэлектрической проницаемости от скорости охлаждения расплава.

Из рис. 3 видно, что с ростом скорости охлаждения расплава наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости. Самые высокие значения диэлектрической проницаемости приходятся на случай закалки расплава сливом в воду, т.е. на скорость 10<sup>3</sup> град/с.

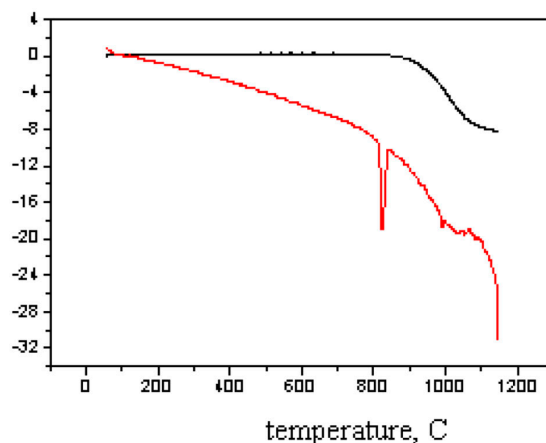


Рис. 1. Кривые ДТА смеси  $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$

Fig. 1. DTA curves for the  $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$  mixture

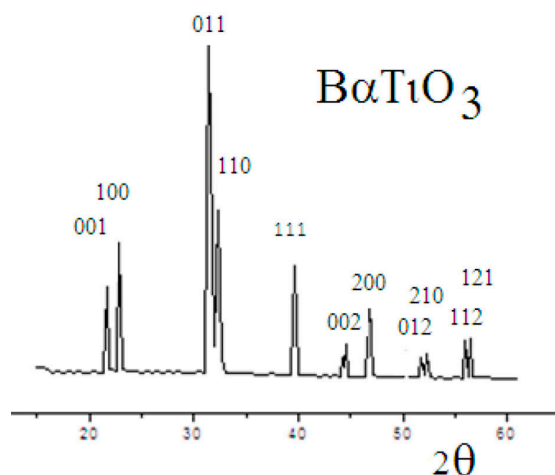


Рис. 2. Рентгенограмма титаната бария

Fig. 2. XRD patterns of barium titanate

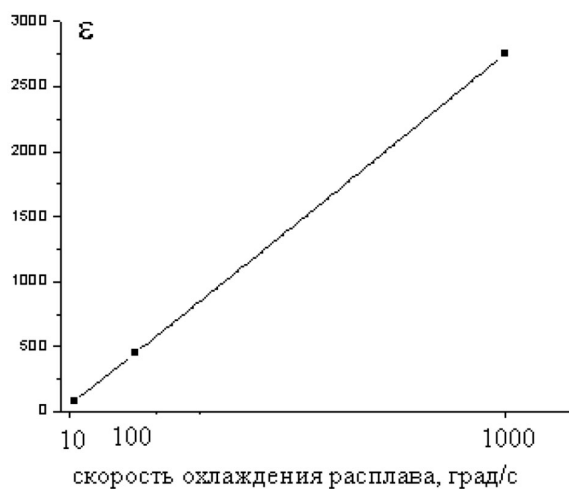


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от скорости охлаждения расплава

Fig. 3. Dependence of the dielectric constant on the cooling rate of the melt

На втором этапе экспериментов нами приготовлены образцы на основе смеси  $(1-x) BaTiO_3 + xFe_2O_3$  ( $0 < x < 10$  мол.%). Из такой смеси прессованы (50 Мпа) образцы, которые были спечены при температуре  $1350^\circ C$  с выдержкой 2 часа. Измерения диэлектрической проницаемости проводили на установке LCR (PM 6303) при частоте 1 КГц на образцах с омическими контактами, нанесенными вакуумным напылением алюминия.

На рис. 4 приведены зависимости диэлектрической проницаемости титаната бария от мольного содержания  $Fe_2O_3$ .

Как видно из рис. 4, с ростом мольного содержания  $Fe_2O_3$  наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости титаната бария. По-видимому, такое явление связано с химическими взаимодействиями  $Fe_2O_3$  с титанатом бария. Ионы железа  $Fe^{3+}$  (0,064 нм) замещают ионы

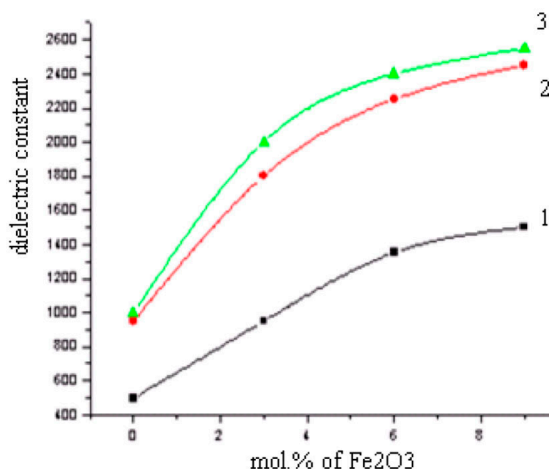


Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость титаната бария, легированного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в зависимости от плотности солнечного потока

Fig. 4. Dielectric constant of barium titanate doped with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as a function of solar flux density

бария  $\text{Ti}^{4+}$  (0,042 нм) в октаэдрических позициях. Вследствие чего в кристаллической решетке образуются вакансии кислорода. Появляются двойные акцепторные ловушки, образующиеся в результате возникновения связи между двумя ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в соседних положениях кристаллической решетки и вакансией титана. Увеличение концентрации железа сопровождается увеличением концентрации таких ловушек и соответствующим уменьшением числа свободных электронов.

С увеличением концентрации оксида железа наблюдается рост плотности спеченного образца. По-видимому, оксид железа, распределенный на границах зерен, способствует связке соседствующих зерен титаната бария и таким образом вызывает рост их размера. Кроме того, на границах зерен формируются поверхностные энергетические состояния акцепторного характера, которые, захватывая электроны, понижают проводимость керамики.

Таким образом, выявлен немонотонный характер влияния допирования титаната бария оксидом железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , заключающийся в увеличении диэлектрической проницаемости  $\text{BaTiO}_3$ . Существует оптимальная концентрация допирования оксида железа – 6 мол.%, за превышением которого наблюдается насыщение кривых зависимостей диэлектрических свойств титаната бария.

На третьем этапе экспериментов для получения ферритов бария (стронция) смеси оксида железа с карбонатом бария (или стронция) плавляли на фокусе солнечной печи на специальных огнеупорных подложках при плотностях потока концентрированного солнечного излучения 100–300 Вт/см<sup>2</sup>.

На рис. 5 показана рентгенограмма Ва-Fe-О, синтезированного из расплава на солнечной печи.

Анализ рентгенограммы показывает, что основной фазой расплава является гексаферрит  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  с параметрами элементарной кристаллической ячейки  $a=0,587$  нм,  $c=2,314$  нм. Кроме рефлексов основной фазы гексаферрита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  на рентгенограмме присутствуют дифракционные рефлексы слабой интенсивности (порядка 15 %) фаз  $\text{BaFe}_{15}\text{O}_{239}$  и  $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ .

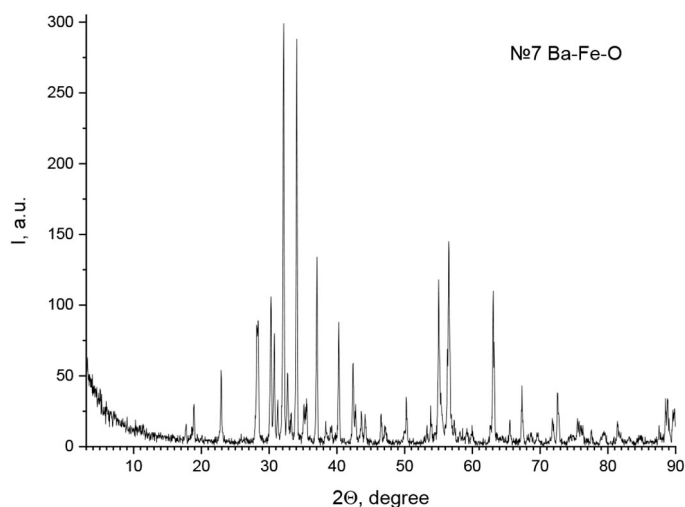


Рис. 5. Рентгенограмма расплава Ba-Fe-O, полученного на солнечной печи

Fig. 5. XRD pattern of the Ba-Fe-O melt obtained in a solar furnace

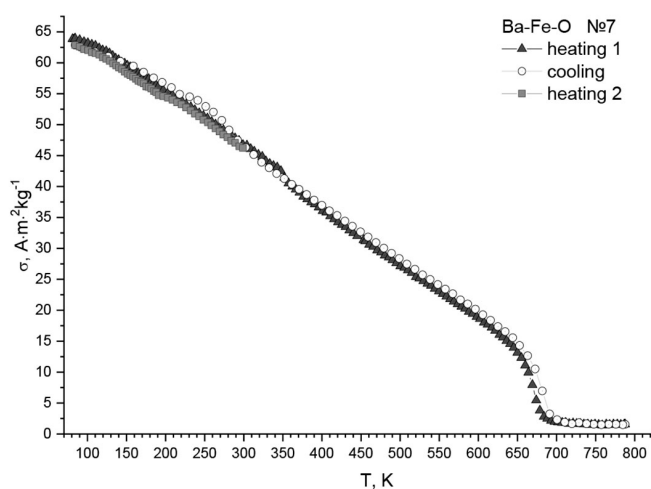


Рис. 6. Температурная зависимость удельной намагниченности феррита бария

Fig. 6. Temperature dependence of the specific magnetization of barium ferrite

На рис. 6 представлена температурная зависимость удельной намагниченности феррита бария.

Как видно из рис. 6, присутствие примесных фаз уменьшает температуру магнитного фазового превращения от 740 К, характерного для стехиометрического  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , до  $\sim 690$  К при наличии примесных фаз  $\text{BaFe}_{15}\text{O}_{239}$  и  $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ . Следует отметить, что магнитные характеристики расплава, полученного в большой солнечной печи, устойчивы к прогреву до 800 К. Зависимости  $\sigma = f(T)$ , полученные в режиме «нагрев-охлаждение», практически идентичные.

Анализ показал, что гексагональные ферриты бария, полученные синтезом из расплава на солнечной печи, после спекания на воздухе проявляют высокотемпературные мультиферроидные свойства (табл. 1).

Таблица 1. Мультиферроидные свойства полученной гексагональной ферритовой керамики BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>Table 1. Multiferroic properties of the sintering hexagonal ferrite ceramic BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

Material	Density, g/cm <sup>3</sup>	Specific resistivity, Ohmcm	Magnetdielectric effect,%
BiFeO <sub>3</sub>	4.89–4.92	(1–2) · 10 <sup>10</sup>	1,0
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	4.95–4.99	(4–9) · 10 <sup>10</sup>	4.18
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	5,00–5,12	(5–9) 10 <sup>6</sup>	4.12

Как видно из табл. 1, магнито-диэлектрический эффект материалов, синтезированных из расплава на солнечной печи составов BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, на порядки превышают таковые для образцов, полученных по керамической технологии. Магнито-диэлектрический эффект в 4 раза больше в случае образцов гексагональных ферритов бария и стронция, по сравнению с эффектом, наблюдаемым на образцах феррита висмута.

Таким образом, мультиферроидные свойства гексагональной поликристаллической керамики BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> существенно превышают таковые для феррита висмута BiFeO<sub>3</sub>.

Следует отметить, что в настоящей работе впервые удалось реализовать проявление мультиферроидных свойств в гексагональных ферритах бария и стронция, полученных по расплавной технологии. Благодаря такой модификации технологического процесса удалось повысить удельное сопротивление образцов до величины ~ 10<sup>10</sup> Ом·см.

Внешнее магнитное поле приводит к уменьшению величины диэлектрической проницаемости и росту тангенса угла диэлектрических потерь. Полученные закономерности свидетельствуют о возникновении в композитах магнитострикционной деформации под действием магнитного поля, приводящей к диэлектрическому отклику пьезоэлектрических зерен.

Таким образом, ферриты висмута, бария и стронция, синтезированные на базе прекурсоров – оксидов железа и висмута, карбонатов бария и стронция, плавящихся на солнечной печи, имеют более плотную структуру, низкий коэффициент термического расширения, по сравнению с традиционно синтезируемым ферритом висмута.

### Список литературы / References

[1] Андреев В. М., Грелихус В. А., Румянцев В. Д. *Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения*. Л.: Наука, 1989, 300. [Andreev V. M., Grelikhus V. A., Rummyantsev V. D. *Photoelectric transformation of concentrated solar radiation*. L.: Nauka, 1989, 300. (in Russian)]

[2] Fernández-González D., Ruiz-Bustinza I., González-Gasca C., Piñuela-Noval J., Mochón-Castaños J., Sancho-Gorostiaga J., Verdeja L. F. Concentrated solar energy applications in materials science and metallurgy. *Sol. Energy*, 2018, 170, 520–540.

[3] Fernández-González D., Prazuch J., Ruiz-Bustinza I., González-Gasca C., Piñuela-Noval J., Verdeja L. F. Solarsynthes is of calciumaluminates. *Sol. Energy*, 2018, 171, 658–666.

[4] Paizullakhanov M. S., Payziyev S. D., Suleymanov S. K. Modeling of Processes of Heating and Cooling of Materials in a Solar Furnace. *Appl. Sol. Energy*, 55, 404–408 (2019).

[5] Abdurakhmanov A. A., Faiziev Sh.A., Akbarov R. Yu., Suleimanov S. K., Rumi M. K. Properties of pyroxene glass ceramics, heat treated in the Big Solar Furnace. *Applied Solar Energy*, 45(1), 45–47.

[6] Abdurakhmanov A. A., Paizullakhanov M. S., Akhadov Z. Synthesis of calcium aluminates on the big solar furnace. *Applied Solar Energy*, 48(2), 129–131.

[7] Akbarov R. Yu., Paizullakhanov M. S. Characteristic features of the energy modes of a large solar furnace with a capacity of 1000 kW. *Applied Solar Energy*, 2018, 54(2), 99–109.

[8] Paizullakhanov M. S. The pyroxene composition glass crystalline materials. *Computational nanotechnology*, 2016, 2, 101–105.

[9] Atabaev I. G., Paizullakhanov M. S., Faiziev Sh. A. Structure Formation in the System TiO<sub>2</sub>–BaCO<sub>3</sub> in Concentrated Solar Radiation. *Glass and Ceramics*, 2016, 3–4. 14–17.

[10] Atabaev I.G, Paizullakhanov M. S., Faiziev Sh.A., Shermatov Z. High-strength glass-ceramic materials synthesized in a large solar furnace. *Applied Solar Energy*, 2015. 51, 3, 202–205.

[11] Riskiev T. T., Paizullakhanov M. S., Atabaev I. G., Faiziev Sh. A. The Effects of the Solar Radiant Flux Density on the Properties of Pyroceramic Materials. *Applied Solar Energy*, 2015, 50, 4, 260–264.