

УДК 537.9:53.098:537.622:543.429.3:54-165.2

ВЛИЯНИЕ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ НА ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ СКАНДИЙЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕРРИТЫ С МУЛЬТИФЕРРОИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2022 г. М. Н. Шипко¹ *, М. А. Степович², В. В. Коровушкин³, В. Г. Костишин³,
А. В. Труханов³, М. А. Дарвиш⁴

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина”, Иваново, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского”, Калуга, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

⁴Университет Танты, Танта, Египет

*E-mail: michael-1946@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Изучено влияние магнитоимпульсной обработки на электромагнитные свойства и кристаллическую структуру высокотемпературных мультиферроиков – скандийзамещенных гексаферритов бария. Показано, что импульсное магнитное поле обеспечивает повышение степени ковалентности химической связи между ионами Fe^{3+} , расположенными в пятикратной координации и в нецентрированных октаэдрах, что связывается с упорядочением ионов, катионных и анионных вакансий, а также дополнительным смещением ионов Sc^{3+} и Fe^{3+} из центра полиэдров.

DOI: 10.31857/S0367676522110242

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей магнитоэлектроники является получение материалов (мультиферроиков), магнитными свойствами которых можно управлять с помощью электрического поля [1]. Такими возможностями обладают ферриты, в которых имеются ионы, способные занимать несколько положений равновесия в кислородных полиэдрах и, как следствие, изменять степень ковалентности химической связи между катионами и анионами в зависимости от характера смещения магнитоактивных ионов. Упомянутые особенности свойственны гексагональным ферритам, в монокристаллах которых может проявляться магнитоэлектрический эффект, и они являются мультиферроиками [1–4]. В поликристаллических гексагональных ферритах такие свойства можно наблюдать в образцах с высокой степенью текстуры, с упорядоченным расположением точечных дефектов кристаллической структуры, с фиксацией доменных стенок на границах кристаллитов [5]. Эти условия могут быть реализованы в замещенных гексаферритах бария или стронция, в которых ионы, замещающие ионы железа, имеют предпочтения к локализации в пятикратной би-

пирамиде или в октаэдрах, расположенных в гексагональном блоке вблизи ионов Ba^{2+} или Sr^{2+} . Упорядочение дефектов в них может осуществляться в результате различных физических воздействий: электромагнитных полей, термообработки, лазерного отжига и т.п. Некоторые возможности использования слабых импульсных магнитных полей изложены в работах, в которых описаны результаты воздействия магнитоимпульсной обработки (МИО) на ферриты [6, 7], аморфные сплавы [8–10], оксиды железа [11, 12].

В мультиферроиках в качестве ионов-заместителей могут выступать ионы Sc^{3+} , Ti^{4+} , имеющие электронное строение благородного газа после отдачи s-d электронов анионам и имеющие высокую склонность к локализации в кислородных полиэдрах вблизи ионов Ba^{2+} или Sr^{2+} , которые обладают большой поляризуемостью за счет несимметричной конфигурации их электронного облака [13, 14]. В связи с этим значительный интерес представляет изучение возможностей проявления магнитоэлектрического эффекта, а также улучшения мультиферроидных свойств в скандийзамещенных гексагональных ферритах

Таблица 1. Магнитные свойства анизотропных ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ до и после магнитоимпульсной обработки 30 импульсами

| Значение x | Состояние феррита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ | Удельная намагниченность насыщения $\sigma_s, \text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ | Остаточная намагниченность $\sigma_r, \text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ | Коэрцитивная сила $H_c, \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ |
|--------------|--|---|---|--|
| 0.1 | До обработки | 56.93 | 15.58 | 71.6 |
| | После обработки | 57.23 | 16.28 | 84.9 |
| 0.6 | До обработки | 56.99 | 6.2 | 15.9 |
| | После обработки | 57.34 | 6.5 | 18.4 |
| 0.9 | До обработки | 55.44 | 3.07 | 2.4 |
| | После обработки | 55.78 | 3.22 | 2.77 |

$\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ после их магнитной обработки при относительно низких параметрах замещения ($x \leq 1.2$) [14].

В настоящей работе исследованы особенности влияния МИО на катионное распределение, магнитные и электрические свойства анизотропных поликристаллических скандийзамещенных гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ с целью определения возможности изменения их мультиферроидных свойств.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами для исследования служили образцы анизотропных поликристаллических ферритов состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$, где x принимало значения 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.0, 1.2. Синтез образцов осуществляли по известной керамической технологии из оксидов Fe_2O_3 , Sc_2O_3 и карбоната бария BaCO_3 марки “ОСЧ”. Синтезирующий обжиг проводили на воздухе при 1200°C в течение 6 ч, спекание при 1300°C также в течение 6 ч. Охлаждение осуществляли в печи со скоростью около $100^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$. МИО проводилась импульсами магнитного поля прямоугольной формы частотой 10–20 Гц, напряженностью 10–100 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ [15, 16]. Магнитные параметры: остаточную намагниченность σ_r , удельную намагниченность насыщения σ_s , коэрцитивную силу H_c , форму петли магнитного гистерезиса — измеряли при комнатной температуре на вибрационном магнитометре VSM-250 в магнитном поле напряженностью 20 кЭ. Электрические свойства: диэлектрическую проницаемость ϵ' и удельное электрическое сопротивление ρ — измеряли также при комнатной температуре на частоте 1 кГц с помощью LCR-метра.

Мёссбауэровские исследования выполнены при комнатной температуре на спектрометре MS 1104-Em с обработкой спектров по программе

Univem MS. Изомерный сдвиг определяли относительно $\alpha\text{-Fe}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и 2 в качестве примера приведены магнитные и электрические свойства ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ до и после МИО. Видно, что такая обработка ферритов с $0.1 \leq x \leq 0.6$ способствует увеличению остаточной намагниченности и коэрцитивной силы. Эффективность обработки определяется содержанием ионов скандия в феррите. Наиболее чувствительным параметром к магнитоимпульсной обработке является коэрцитивная сила, которая увеличивается на 15–20%. Высокую чувствительность к такой обработке проявляют и электрические свойства ферритов, в частности, электрическое сопротивление увеличивается на 15–40%.

Для выяснения причин наблюдаемых изменений электромагнитных свойств ферритов были выполнены мёссбауэровские исследования, позволяющие оценить влияние магнитной обработки на катионное распределение, локальные искажения координационных полиэдров и степень ковалентности химической связи ионов Fe^{3+} . В качестве примера на рисунке приведены мёссбауэровские спектры феррита $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$, а в табл. 3 — параметры его сверхтонкой структуры до и после МИО. Видно, что спектр представляет суперпозицию семи секстиплетов от ядер ионов Fe^{3+} , расположенных в позициях 12k, 4f₂, 4f₁, 2a, 2b. Помимо секстиплетов, свойственных основным позициям гексагональной структуры бариевого феррита, можно выделить два дополнительных секстиплета (12k' и 12k''), соответствующих ионам железа, расположенным в позициях 12k и имеющим в ближайшем окружении ионы Sc^{3+} , локализованными в позициях 2b и 4f₂. При $x = 0.1$ регистрируется дополнительный секстиплет 12k', ука-

Таблица 2. Электрические свойства анизотропных ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ до и после магнитоимпульсной обработки 30 импульсами

| Значение x | Состояние феррита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ | Диэлектрическая проницаемость ϵ' | Тангенс угла потерь $\text{tg}\delta$ | Удельное электрическое сопротивление ρ , Ом · м |
|--------------|--|---|---------------------------------------|--|
| 0.1 | До обработки | 857.9 | 2.009 | $2.088 \cdot 10^6$ |
| | После обработки | 878.9 | 1.351 | $3.03 \cdot 10^6$ |
| 0.6 | До обработки | 210.18 | 1.501 | $1.41 \cdot 10^7$ |
| | После обработки | 187.4 | 1.361 | $1.4 \cdot 10^7$ |
| 1.2 | До обработки | 408.53 | 1.299 | $6.78 \cdot 10^6$ |
| | После обработки | 384.0 | 1.208 | $7.74 \cdot 10^6$ |

зывающий на преимущественную локализацию ионов Sc^{3+} в позициях 2b. После МИО не наблюдается заметных изменений в структуре спектров, однако при этом меняются такие параметры спектров, как вероятность эффекта Мёссбауэра, интегральные интенсивности компонент секстиплетов, величины квадрупольного и изомерного сдвигов от ядер ионов Fe^{3+} , расположенных в тригональной бипирамиде (позиция 2b) и в нецентрированных октаэдрах (позиции 12k' и 12k''). Изменения квадрупольного и изомерного сдвига указывают на увеличение степени искажения локального окружения ионов Fe^{3+} и увеличение ковалентного переноса электронной плотности на ионы Fe^{3+} . Такой эффект возможен либо в результате дополнительных смещений ионов железа относительно центров полиэдров, либо с изменением количества анионных вакансий в ближайшем окружении ионов Fe^{3+} . Учитывая тот факт, что в ферритах $\text{BaFe}_{11.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{19}$ наиболее заметные изменения изомерного и квадрупольного сдвигов наблюдаются для подрешетки 2b, увеличение квадрупольного сдвига можно объяснить дополнительным смещением ионов Fe^{3+} из базисной плоскости бипирамиды, а также смещением анионов в октаэдрах, расположенных вблизи ионов Sc^{3+} . В результате таких смещений происходит изменение степени поляризации решетки и напряженности внутреннего электрического поля, вызванных смещением ионов и их электронных оболочек. Так как число смещенных ионов в одном направлении и, как следствие, анизотропия феррита зависят от характера упорядочения катионных и анионных вакансий, то можно констатировать, что при МИО происходит их дополнительное упорядочение. Это находится в соответствие с изменением удельного электрического сопротивления, коэрцитивной силы и диэлектрической проницаемости ферритов (табл. 1, 2). При этом изменение изомерного сдвига свидетельствует об изменении

электронной плотности на ядрах Fe^{57} и, как следствие, на изменении ковалентной составляющей химической связи магнитоактивных ионов, что коррелирует с ростом параметров, лимитируемых анизотропией кристаллической решетки и ее поляризуемостью. Это связано с тем, что существенную роль в формировании электромагнитных свойств гексагональных ферритов бария играют длина и углы связей между ионами Fe^{3+} , а также специфика электронной конфигурации ионов

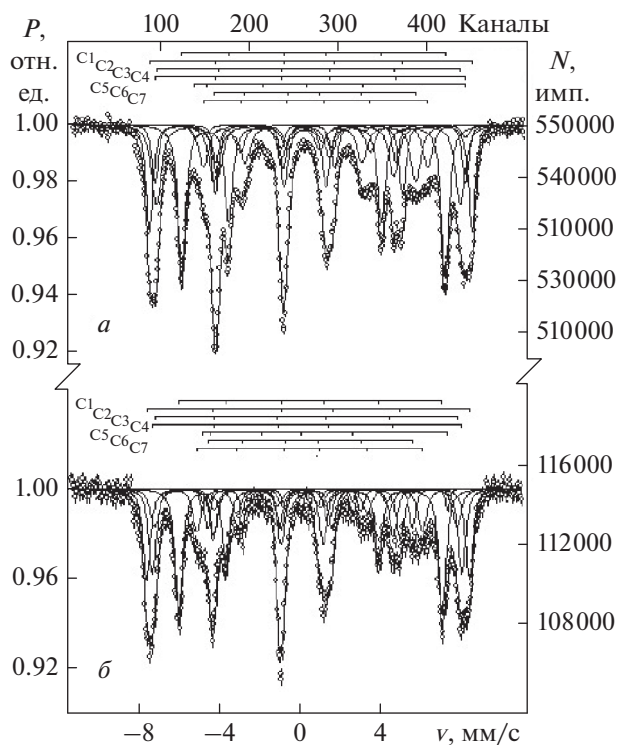


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры образца $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$ до (а) и после (б) магнитоимпульсной обработки.

Таблица 3. Параметры мёссбауэровских спектров ферритов $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$ до и после магнитоимпульсной обработки 30 импульсами

| Состояние феррита | Положение ионов Fe^{3+} , подрешетка | Изомерный сдвиг δ , $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$ | Квадрупольный сдвиг Δ , $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$ | Магнитное поле на ядрах $\text{Fe}^{57} H_d$, кЭ | Площади компонент S , % отн. | Величина резонансного эффекта, % |
|-------------------|---|--|--|---|--------------------------------|----------------------------------|
| До обработки | 12k | 0.35 | 0.42 | 404 | 30.7 | 7.57 |
| | $4f_2$ | 0.3 | 0.1 | 494 | 17.0 | |
| | $4f_1$ | 0.26 | 0.11 | 460 | 10.1 | |
| | 2a | 0.31 | 0.14 | 477 | 17.8 | |
| | 2b | 0.34 | 2.45 | 395 | 1.5 | |
| | 12k' | 0.36 | 0.49 | 313 | 14.7 | |
| | 12k'' | 0.37 | 0.41 | 350 | 8.2 | |
| После обработки | 12k | 0.35 | 0.40 | 404 | 28.3 | 7.76 |
| | $4f_2$ | 0.38 | 0.07 | 493 | 22.7 | |
| | $4f_1$ | 0.23 | 0.11 | 453 | 8.7 | |
| | 2a | 0.30 | 0.16 | 479 | 15.4 | |
| | 2b | 0.09 | 2.81 | 390 | 2.2 | |
| | 12k' | 0.34 | 0.51 | 313 | 13.8 | |
| | 12k'' | 0.33 | 0.40 | 351 | 8.9 | |

бария, находящихся между кислородными полиэдрами [17]. Увеличение квадрупольного сдвига для ионов Fe^{3+} , расположенных в позициях 2b и 12k после МИО можно связать с увеличением анизотропии их химических связей. Однако, учитывая, что ковалентные эффекты дают малый вклад в аномально высокие значения квадрупольного сдвига для подрешетки 2b, эти изменения в большей степени связаны с эффектами перекрывания электронных оболочек ионов, расположенных в 2b позиции, с электронными орбитами кислорода. Это обусловлено, с одной стороны, значительной вытянутостью бипирамиды вдоль оси c , с другой – спецификой положения катионов в таком полиэдре. Действительно, ионы Fe^{3+} и Sc^{3+} , расположенные в тригональной бипирамиде, имеют возможность занимать два неэквивалентных положения с близкими значениями энергии и находящимися на расстоянии 0.312 \AA от ее базисной плоскости [18, 19]. Этим положениям соответствует потенциальный барьер, который ионы способны преодолевать при температурах, превышающих 80 К и перескакивающих из одного положения в другое с частотой 10^{-8} с^{-1} . Наличие ионов Sc^{3+} , локализованных преимущественно вблизи ионов Ba^{2+} способствует смещению в среднем по времени положения равновесия для катионов. Упорядоченное смещение этих ионов в пределах нескольких элементарных ячеек феррита будет способствовать его поляризации и появлению внутреннего электрического поля на границе шпинельного и гексагонального блоков. Степень согласованности таких смещений определяется характером упорядочения дефектов. Увеличение

удельного сопротивления и коэрцитивной силы после МИО связано именно с таким упорядочением, а также изменениями ковалентной составляющей химической связи между ионами. Это обстоятельство указывает на возможность изменения магнитных свойств ферритов под воздействием внешнего электрического поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнитоимпульсная обработка существенно влияет на структурночувствительные электромагнитные параметры феррита, а также сверхтонкую структуру их мёссбауэровских спектров. Наличие ионов Sc^{3+} , локализованных преимущественно вблизи ионов Ba^{2+} , способствует смещению в среднем по времени положения равновесия для катионов. Упорядоченное смещение этих ионов в пределах нескольких элементарных ячеек феррита способствует его поляризации и появлению внутреннего электрического поля на границе шпинельного и гексагонального блоков. Это обстоятельство указывает на возможность изменения магнитных свойств ферритов под воздействием внешнего электрического поля, что обуславливает возможность изменения их мультиферроидных свойств.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012) и гранта РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Ковалев А.Н. // Журн. неорг. химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 234; Kostishin V.G., Timofeev A.V., Kovalev A.N. // Russ. J. Inorganic Chem. 2016. V. 61. No. 2. P. 221.
2. Tokunaga Y., Kaneko Y., Okuyama D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. No. 25. Art. No. 257201.
3. Розин Е.Г., Шипко М.Н., Желудев И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 9. С. 316.
4. Коровушкин В.В., Шипко М.Н., Костишин В.Г. и др. // Неорг. матер. 2019. Т. 55. № 10. С. 1065.
5. Костишин В.Г., Панина Л.В., Кожитов Л.В. и др. // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 8. С. 85; Kostishin V.G., Panina L.V., Kozhitov L.V. et al. // Tech. Phys. 2015. V. 60. No. 8. P. 1189.
6. Коровушкин В.В., Костишин В.Г., Степович М.А., Шипко М.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 12. С. 1643; Korovushkin V.V., Kostishyn V.G., Stepovich M.A., Shipko M.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 12. P. 1450.
7. Шипко М.Н., Коровушкин В.В., Костишин В.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 2. С. 232; Shipko M.N., Korovushkin V.V., Kostishin V.G. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 2. P. 203.
8. Шипко М.Н., Тихонов А.И., Степович М.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 8. С. 1090; Shipko M.N., Tikhonov A.I., Stepovich M.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 8. P. 988.
9. Viryus A.A., Kaminskaya T.P., Shipko M.N. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Engin. 2020. V. 848. Art. No. 012085.
10. Шипко М.Н., Степович М.А., Сибирев А.Л. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 11. С. 1528; Shipko M.N., Stepovich M.A., Sibirev A.L. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 11. P. 1191.
11. Степович М.А., Шипко М.Н., Коровушкин В.В., Костишин В.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 8. С. 1152; Stepovich M.A., Shipko M.N., Korovushkin V.V., Kostishin V.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 8. P. 1037.
12. Вирюс А.А., Шипко М.Н., Степович М.А. и др. // Поверхн. Рентген., синхротрон., нейтрон. иссл. 2019. № 3. С. 55; Viryus A.A., Shipko M.N., Stepovich M.A. et al. // J. Surf. Invest. X-ray. Synchrotron Neutron Technique. 2019. V. 13. No. 2. P. 215.
13. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н. // УФН. 1969. Т. 97. № 4. С. 657; Smolenskii G.A., Kraĭnik N.N. // Sov. Phys. Usp. 1969. V. 12. No. 2. P. 271.
14. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Наука, 1968. 429 с.
15. Староверов Б.А., Степович М.А., Шипко М.Н. // Промышл. АСУ и контроллеры. 2011. № 8. С. 1.
16. Шипко М.Н., Степович М.А., Староверов Б.А., Костюк В.Х. // Промышл. АСУ и контроллеры. 2012. № 1. С. 2.
17. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М.: Атомиздат, 1973. 472 с.
18. Pullar R.C. // Progr. Mater. Sci. 2012. V. 57. No. 7. P. 1191.
19. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н. и др. // Журн. неорг. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 294; Kostishin V.G., Chitanov D.N., Nalagin A.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. No. 3. P. 279.

Effect of magnetic pulse treatment on hexagonal scandium-substituted ferrites with multiferroic properties

M. N. Shipko^{a,*}, M. A. Stepovich^b, V. V. Korovushkin^c, V. G. Kostishin^c,
A. V. Trukhanov^c, M. A. Darvish^d

^aLenin Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, 153003 Russia

^bTsiolkovsky Kaluga State University, Kaluga, 248023 Russia

^cNational University of Science and Technology "MISiS", Moscow, 119049 Russia

^dTanta University, Faculty of Science, Tanta, 31111 Egypt

*e-mail: michael-1946@mail.ru

The effect of magnetic pulse treatment on the electromagnetic properties and crystal structure of high-temperature multiferroics, scandium-substituted barium hexaferrites, is studied. It was shown that a pulsed magnetic field enhances the covalence degree of the chemical bond between Fe³⁺ ions located in fivefold coordination and in non-centered octahedra, which is associated with the ordering of ions, cationic and anion vacancies, and the additional displacement of Sc³⁺ and Fe³⁺ ions from center of polyhedra.