

УДК 537.622.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННОГО ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$

© 2019 г. В. В. Коровушкин¹, М. Н. Шипко², В. Г. Костишин¹, И. М. Исаев¹,
А. Ю. Миронович¹, С. В. Труханов^{3, *}, А. В. Труханов^{1, 3}

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр., 4, Москва, 119991 Россия

²Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
ул. Рабфаковская, 34, Иваново, 153003 Россия

³ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: truhanov86@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2018 г.

После доработки 07.04.2019 г.

Принята к публикации 15.05.2019 г.

Изучено влияние замещения ионов Fe^{3+} ионами Sc^{3+} на магнитные свойства и кристаллическую структуру гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$. На основе данных мессбауэровской спектроскопии установлено распределение ионов скандия по подрешеткам и определено их влияние на магнитные характеристики. Выявлена зависимость удельной намагниченности и коэрцитивной силы от места локализации и содержания ионов скандия в кристаллической структуре. Установлена неколлинеарная магнитная структура гексаферрита при $x > 0.6$.

Ключевые слова: гексаферриты, диамагнитное замещение, мессбауэровская спектроскопия, магнитная структура

DOI: 10.1134/S0002337X19100063

ВВЕДЕНИЕ

Сильно коррелированные сложные оксиды переходных металлов привлекают интерес многих исследователей [1–5] из-за широкого разнообразия магнитных и электрических свойств и возможности ими управлять, варьируя химический состав [6, 7]. Данный класс материалов демонстрирует широкий спектр необычных электронных и магнитных явлений, что обусловлено кооперативными эффектами зарядового и спин-орбитального упорядочения. Именно в этом классе материалов наиболее ярко проявляется мультиферроидность (сосуществование магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения) [8, 9]. Интерес к исследованию гексаферритов M -типа и твердых растворов на их основе при замещении различными концентрациями диамагнитных ионов (Al, In, Ga и др.) [10, 11], обусловлен их высокими функциональными свойствами.

До недавнего времени гексаферрит бария широко использовался только в качестве постоянных магнитов и в магнитных носителях записи информации высокой плотности с перпендикулярным намагничиванием. В последнее время

также отмечен серьезный рост публикаций по гексаферритам M -типа в области исследования таких материалов, как мультиферроики. Это материалы, сочетающие в себе одновременно наличие спонтанной намагниченности и электрической поляризации. Также гексаферрит бария M -типа имеет большие перспективы как материал для поглощения электромагнитного излучения в микроволновом диапазоне.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Гексаферриты обладают довольно сложной кристаллической структурой, которая представляется в виде некоторой последовательности шпинельных и гексагональных блоков, чередующихся вдоль оси c и содержащих довольно большое число катионов железа (рис. 1). Модель магнитной структуры бариевых гексаферритов M -типа, предложенная Гортером, предполагает, что для одной формульной единицы магнитоактивные катионы Fe^{3+} расположены в 5 неэквивалентных кристаллографических позициях, которые имеют октаэдрическое ($\text{Fe}1 - 2a$, $\text{Fe}4 - 4f_{VI}$ и $\text{Fe}5 - 12k$), пентаэдрическое (бипирамидальное)

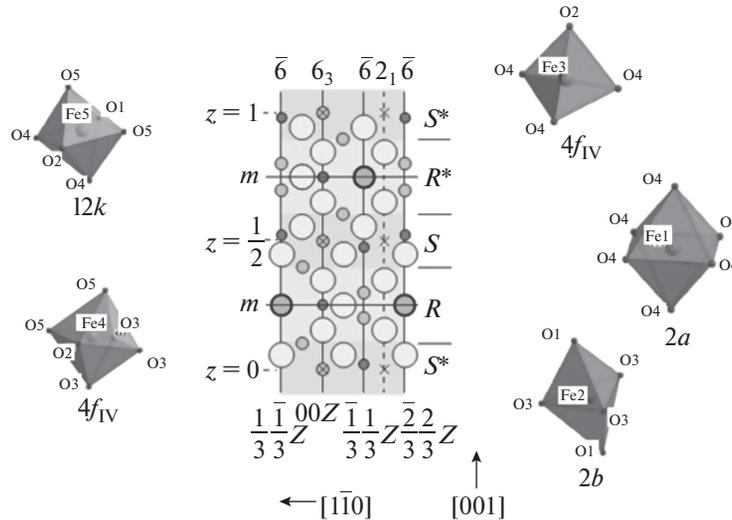


Рис. 1. Модель элементарной ячейки гексагонального феррита *M*-типа (в центре) и возможные анионные координаты вокруг иона железа.

(Fe2 – 2*b*) и тетраэдрическое (Fe3 – 4*f*_{IV}) кислородные окружения (рис. 1). Ниже температуры Кюри 740 К 12 катионов Fe³⁺, образующих 5 магнитных подрешеток, упорядочиваются антипараллельно (1Fe1↑, 2Fe2↓, 1Fe3↑, 2Fe4↓, 6Fe5↑) и при 0 К дают суммарный магнитный момент, равный 20 μ_B на одну формульную единицу.

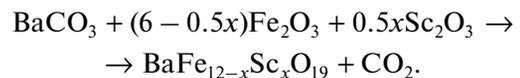
Значительное изменение свойств замещенных ферритов вызвано не только различием в ионных радиусах структурообразующих и примесных элементов, но и обрывом косвенных обменных связей между ионами Fe³⁺ [12]. Однако из-за сложного влияния электронной конфигурации замещающих ионов на магнитную структуру материала во многих случаях существует неоднозначность в объяснении различий магнитных параметров в модифицированных ферритах [13, 14]. Предполагается, что в гексагональной структуре феррита BaFe_{12-x}Sc_xO₁₉ ионы Sc³⁺ занимают либо октаэдрические, либо пятикратно координированные узлы гексагонального блока. Такая локализация ионов Sc³⁺ способна оказать влияние на интенсивность обменных взаимодействий и, как следствие, на характер спинового упорядочения в структуре феррита. Появление неколлинеарной спиновой структуры в феррите BaFe_{12-x}Sc_xO₁₉ обнаружено нейтронографически лишь при $x > 1.6$ [15]. Вместе с тем заметные изменения констант кристаллографической анизотропии и температуры Кюри наблюдаются в образцах уже при $x \geq 0.6$, для которых не обнаружено нарушения коллинеарности в расположении спиновых моментов ионов Fe³⁺.

Целью настоящей работы было исследование магнитных свойств и катионного распределения

в гексаферритах BaFe_{12-x}Sc_xO₁₉ при $0.1 < x < 1.2$, что весьма актуально для создания материалов СВЧ-техники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами для исследования служили образцы поликристаллических гексаферритов BaFe_{12-x}Sc_xO₁₉, с $x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.0, 1.2$. Образцы были изготовлены по известной керамической технологии из оксидов Fe₂O₃, Sc₂O₃ и карбоната BaCO₃ квалификации “ос. ч.”, взятых в соответствующих пропорциях:



Исходную смесь обжигали на воздухе при 1200°C (6 ч), а затем спекали при 1300°C (6 ч). После спекания образец медленно охлаждался в печи (~100°C/ч).

Для изучения особенностей кристаллической структуры и состава использовали результаты мессбауэровских исследований, полученных на спектрометре Ms1104-Em с обработкой спектров по программе Univem Ms. Магнитные параметры: удельную намагниченность σ_s , коэрцитивную силу H_c , остаточную намагниченность σ_r , форму петли гистерезиса – измеряли на вибрационном магнитометре VSM 250 в магнитном поле напряженностью 20 кЭ при 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчитанные из полевых и температурных зависимостей удельной намагниченности магнитные параметры (удельная намагниченность, оста-

точная намагниченность, коэрцитивная сила и температура Кюри) приведены в табл. 1, а на рис. 2 представлены концентрационные зависимости удельной намагниченности и коэрцитивной силы от состава исследованных гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$. Из приведенных графиков видно, что с ростом x наблюдается немонокотное уменьшение удельной намагниченности и коэрцитивной силы. Такое уменьшение не может быть связано только с замещением (даже упорядоченным) ионов Fe^{3+} ионами Sc^{3+} . Иными словами, можно отметить фрустрацию магнитной структуры в замещенных ионами скандия гексаферритах бария. Для выяснения механизма наблюдаемых изменений магнитных параметров необходимо привлечение данных о катионном распределении, особенностях электронной конфигурации магнитоактивных ионов и дефектах кристаллической структуры. Эти данные были получены в результате компьютерной обработки мессбауэровских спектров.

Мессбауэровские спектры образцов (рис. 3) гексаферрита были разложены на 5, 6, 7 и 8 секстетов, обеспечивающих минимальный χ^2 при содержания Sc в пределах $0.1 \leq x \leq 1.2$. Мессбауэровские параметры компонентов спектров приведены в табл. 2.

Видно, что при введении ионов Sc^{3+} в кристаллическую решетку гексаферрита бария изменение мессбауэровских спектров становится заметным уже при $x = 0.1$ (рис. 3б). Помимо 5 секстетов от ионов железа основных позиций гексаферрита бария, был выделен дополнительный секстет, который был отнесен к неэквивалентному положению ионов Fe^{3+} в позиции $12k$ и обозначен как $12k'$ (табл. 2). Учитывая, что при этом наблюдается уменьшение интенсивности секстета, соответствующего подрешетке $2b$, а также уменьшение величины квадрупольного сдвига и увеличение ширины линий для подрешетки $4f_2$ (табл. 2), такие изменения мессбауэровских спектров могут быть связаны с преимущественной локализацией ионов Sc^{3+} в подрешетке $2b$. Следует отметить также то обстоятельство, что причиной уменьшения интегральной интенсивности ионов Fe^{3+} в позиции $2b$ может быть малая вероятность их резонансного эффекта, поскольку ионы Fe^{3+} в этой позиции имеют значительную амплитуду тепловых колебаний вдоль оси c . Однако основной вклад в уменьшение площади секстета от ионов Fe в позиции $2b$ обусловлен изоморфным вхождением Sc в эту позицию.

Как видно из табл. 2, для секстета $12k'$ наблюдаются более высокие значения квадрупольного сдвига и более низкие значения локального магнитного поля на ядрах по отношению к секстету от подрешетки $12k$. Это указывает на искажение октаэдрических позиций $12k'$ для ионов Fe^{3+} , име-

Таблица 1. Результаты измерений магнитных параметров для $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$

Состав	$\sigma_s, \text{Am}^2/\text{кг}$	$\sigma_r, \text{Am}^2/\text{кг}$	$H_c, \text{кА/м}$	$T_C, \text{К}$
$\text{BaFe}_{11.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{19}$	56.93	15.58	71.6	710
$\text{BaFe}_{11.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{19}$	62.8	14.5	54.5	688
$\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$	56.99	6.2	15.9	653
$\text{BaFe}_{11.1}\text{Sc}_{0.9}\text{O}_{19}$	54.2	1.89	6.1	614
$\text{BaFe}_{10.8}\text{Sc}_{1.2}\text{O}_{19}$	55.44	3.07	2.4	587

ющих в ближайшем окружении ионы Sc^{3+} . Понижено значение величины $H_{л}$, по данным мессбауэровской спектроскопии, может быть связано с переносом спиновой плотности от ионов Fe^{3+} ($3d^5$) на ионы Sc^{3+} ($3d^0$). В результате включения в цепь обменных подрешеточных взаимодействий ионов Sc^{3+} и вследствие появления дополнительного зве-

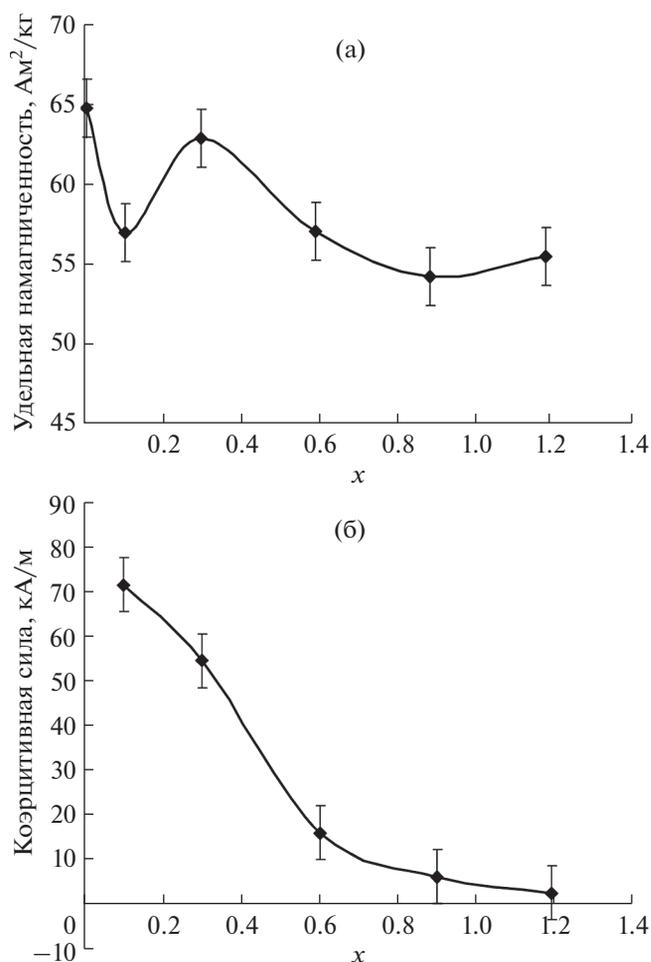


Рис. 2. Зависимости удельной намагниченности (а) и коэрцитивной силы (б) образцов гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ от состава.

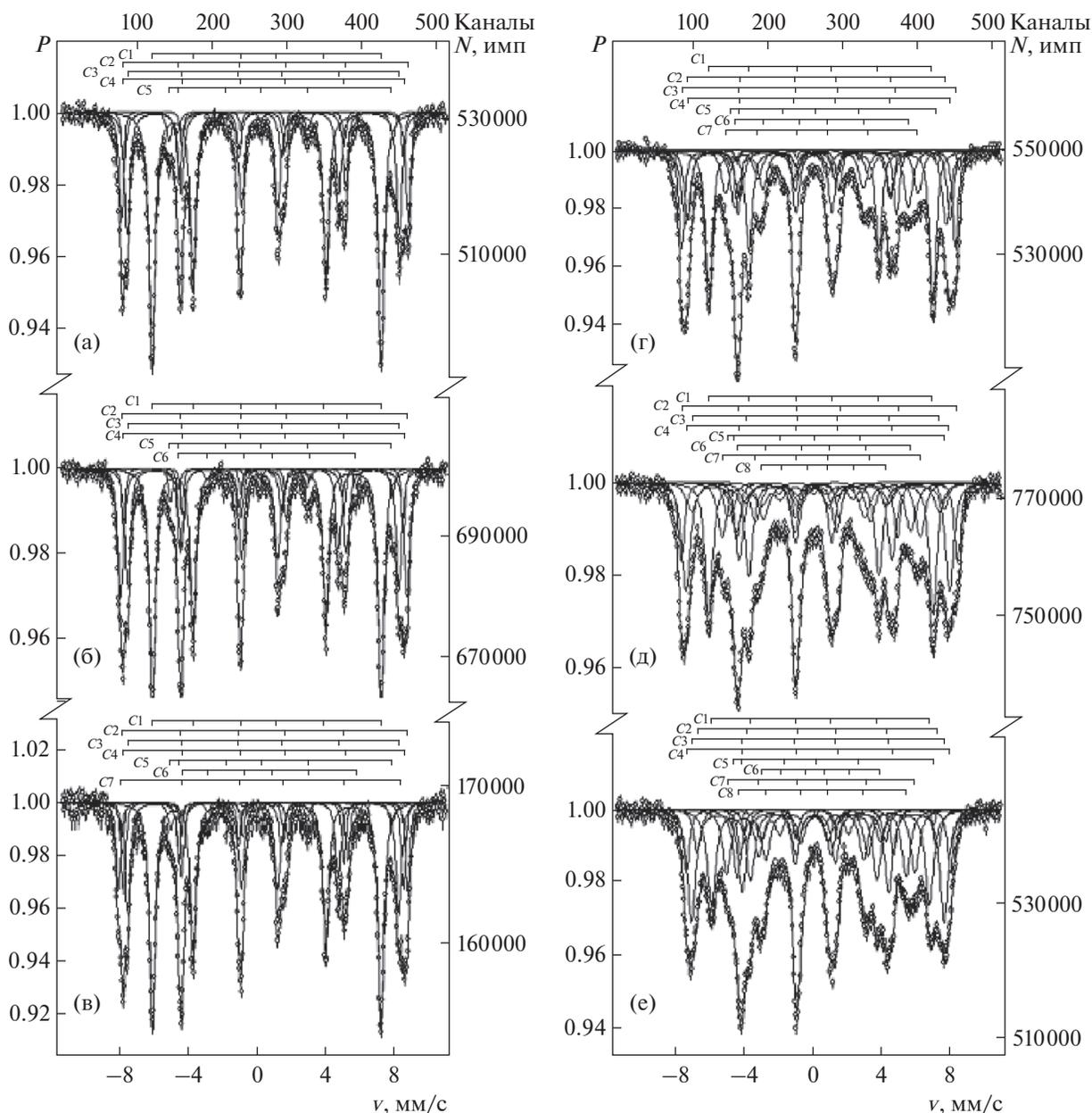


Рис. 3. Мессбауэровские спектры: а – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, б – $\text{BaFe}_{11.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{19}$, в – $\text{BaFe}_{11.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{19}$, г – $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$, д – $\text{BaFe}_{11.1}\text{Sc}_{0.9}\text{O}_{19}$, е – $\text{BaFe}_{10.8}\text{Sc}_{1.2}\text{O}_{19}$.

на в цепи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sc}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, а также усиления прямого диполь-дипольного взаимодействия $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{Sc}^{3+}$ может происходить уменьшение магнитных моментов ионов железа в ближайшем окружении ионов скандия.

Более существенные изменения параметров мессбауэровских спектров проявляются для образцов с $x = 0.3$ и $x = 0.6$ (рис. 3в и рис. 3г, табл. 2). Помимо уменьшения площади секстетов, соответствующих подрешеткам $12k$ и $2b$, в спектрах наблюдаются понижение вклада компоненты, от-

вечающей $4f_2$ -подрешетке, и появление секстетов $12k'$ и $12k''$ от ядер ионов Fe^{3+} , расположенных в позиции $12k$ и имеющих в ближайшем окружении ионы Sc^{3+} . Следовательно, в структуре гексаферрита при $x = 0.3$ и $x = 0.6$ ионы Sc^{3+} располагаются в позициях $2b$ и $4f_2$. При этом следует отметить, что при преимущественной локализации ионов Sc^{3+} в позиции $2b$ значение локального магнитного поля для ионов Fe_{12k} (секстет $12k'$) должно уменьшаться на 69 кЭ при учете разрыва 1/12 обменной связи $\text{Fe}_{12k}-\text{O}-\text{Fe}_{2b}$. Экспериментально

Таблица 2. Результаты мессбауэровских исследований $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$

x	Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Магнитные поля $H_{\text{эф}}$, кЭ	Площади компонент S , %	Ширина линии Γ , мм/с	Угол Θ , град
0	C1–12k (Fe^{3+}) _{VI}	0.37	0.41	414	49.8	0.32	54.9
	C2–4f ₂ (Fe^{3+}) _{VI}	0.39	0.19	516	17.6	0.31	
	C3–4f ₁ (Fe^{3+}) _{IV}	0.26	0.22	491	18.5	0.30	
	C4–2a (Fe^{3+}) _{VI}	0.33	0.00	507	8.8	0.33	
	C5–2b (Fe^{3+}) _V	0.29	2.21	400	5.3	0.32	
0.1	C1–12k (Fe^{3+}) _{VI}	0.36	0.42	412	43.2	0.42	52.8
	C2–4f ₂ (Fe^{3+}) _{VI}	0.39	0.02	517	20.7	0.41	
	C3–4f ₁ (Fe^{3+}) _{IV}	0.28	0.19	489	19.8	0.38	
	C4–2a (Fe^{3+}) _{VI}	0.36	0.04	505	9.0	0.25	
	C5–2b (Fe^{3+}) _V	0.29	2.24	400	4.3	0.32	
	C6–12k' (Fe^{3+}) _{VI}	0.34	0.52	323	3.0	0.42	
0.3	C1–12k (Fe^{3+}) _{VI}	0.35	0.41	412	43.0	0.40	52.7
	C2–4f ₂ (Fe^{3+}) _{VI}	0.38	–0.23	513	13.0	0.41	
	C3–4f ₁ (Fe^{3+}) _{IV}	0.26	0.19	489	19.8	0.28	
	C4–2a (Fe^{3+}) _{VI}	0.37	–0.04	510	8.8	0.33	
	C5–2b (Fe^{3+}) _V	0.30	2.22	339	4.7	0.43	
	C6–12k' (Fe^{3+}) _{VI}	0.39	0.70	316	2.2	0.35	
	C7–12k'' (Fe^{3+}) _{VI}	0.35	–0.27	515	8.5	0.27	
0.6	C1–12k (Fe^{3+}) _{VI}	0.35	0.41	403	28.4	0.46	51.3
	C2–4f ₂ (Fe^{3+}) _{VI}	0.41	0.12	494	13.4	0.38	
	C3–4f ₁ (Fe^{3+}) _{IV}	0.23	0.05	472	21.3	0.77	
	C4–2a (Fe^{3+}) _{VI}	0.33	0.28	473	11.9	0.41	
	C5–2b (Fe^{3+}) _V	0.22	1.97	403	3.1	0.56	
	C6–12k' (Fe^{3+}) _{VI}	0.36	0.58	308	13.6	0.62	
	C7–12k'' (Fe^{3+}) _{VI}	0.41	0.52	344	9.6	0.56	
0.9	C1–12k (Fe^{3+}) _{VI}	0.34	0.41	401	25.1	0.55	52.4
	C2–4f ₂ (Fe^{3+}) _{VI}	0.41	0.12	497	10.1	0.40	
	C3–2a (Fe^{3+}) _{VI}	0.35	0.07	479	8.4	0.41	
	C4–4f ₁ (Fe^{3+}) _{IV}	0.27	0.17	464	20.4	0.65	
	C5–2b (Fe^{3+}) _V	0.31	2.21	371	3.2	0.41	
	C6–12k' (Fe^{3+}) _{VI}	0.37	0.42	347	17.6	0.71	
	C7–12k'' (Fe^{3+}) _{VI}	0.36	0.46	311	6.1	0.47	
	C8–2k''' (Fe^{3+}) _{VI}	0.33	0.28	251	9.1	0.78	
1.2	C1–12k (Fe^{3+}) _{VI}	0.33	0.39	393	20.1	0.58	52.0
	C2–2a (Fe^{3+}) _{VI}	0.33	0.07	431	7.5	0.43	
	C3–4f ₁ (Fe^{3+}) _{IV}	0.31	0.14	455	21.3	0.53	
	C4–4f ₂ (Fe^{3+}) _{VI}	0.38	0.07	476	10.2	0.44	
	C5–2b (Fe^{3+}) _V	0.29	1.86	366	1.6	0.31	
	C6–2k''' (Fe^{3+}) _{VI}	0.46	0.30	214	9.8	0.77	
	C7–12k' (Fe^{3+}) _{VI}	0.33	0.47	342	11.5	0.57	
	C8–12k'' (Fe^{3+}) _{VI}	0.41	0.42	306	18.0	0.71	

наблюдаемое уменьшение составляет 91 кЭ. С другой стороны, при частичной локализации ионов Sc^{3+} в позиции $4f_2$ (при $x = 0.3$ и $x = 0.6$) следует ожидать более сильного, чем наблюдается на опыте, уменьшения магнитного поля для секстета $12k''$ в силу более высокого значения параметра междошрещеточного взаимодействия $\text{Fe}_{12k}-\text{O}-\text{Fe}_{4f_2}$, чем $\text{Fe}_{12k}-\text{O}-\text{Fe}_{2b}$.

Кроме того, для феррита $\text{BaFe}_{11.4}\text{Sc}_{0.6}\text{O}_{19}$ наблюдается отклонение интенсивностей первой и второй компонент мессбауэровского спектра от отношения 3 : 2, характерного для коллинеарной спиновой структуры феррита. Это соотношение еще в большей степени нарушается для ферритов с $x = 0.9$ и $x = 1.2$ (рис. 3д, 3е). При этом в спектрах этих ферритов появляется секстет $12k'''$, обусловленный ядрами ионов Fe_{12k}^{3+} , имеющих в ближайшем окружении ионы Sc как в $2b$ -, так и в $4f_2$ -подрешетках. Это возможно, поскольку кислородные вершины тригональной бипирамиды $2b$ и октаэдра $4f_2$ являются общими с вершинами октаэдров $12k$ [8].

Известно, что из соотношения интенсивностей первых и вторых (пятых и шестых) линий секстетов можно определить угол, характеризующий ориентацию магнитных моментов относительно волнового вектора γ -излучения. Несмотря на то что исследования выполнены на порошковых образцах поликристаллов, можно заключить, что в ферритах с $x = 0.6$; 0.9 и 1.2 наблюдаемое отклонение соотношения интенсивностей от 3 : 2 связано с отклонением от коллинеарности магнитных моментов ионов Fe^{3+} , локализованных преимущественно в шпинельном блоке. Кроме этого, величина угла между магнитными моментами ионов Fe^{3+} и гексагональной осью зависит от x . Этот результат находится в соответствии с данными [6], согласно которым введение ионов Sc^{3+} оказывает влияние на интенсивность обменных взаимодействий за счет нарушения связей $\text{Fe}_{12k}-\text{O}-\text{Fe}_{4f_2}$, $\text{Fe}_{12k}-\text{O}-\text{Fe}_{2b}$, что и является причиной неколлинеарности.

Учитывая тот факт, что при $x = 0.1$ степень замещения ионов железа невелика, а удельная намагниченность и коэрцитивная сила феррита $\text{BaFe}_{11.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{19}$ по отношению к ферриту $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ изменяются существенно, наблюдаемое уменьшение нельзя объяснить только избирательной локализацией ионов Sc^{3+} в $2b$ -позиции. Действительно, при такой локализации немагнитных ионов Sc^{3+} удельная намагниченность должна уменьшаться на 2.5–3%. В то же время экспериментально обнаруженное уменьшение σ_s , составляет 11–12%. Такое несоответствие эксперимен-

тальных данных магнитных параметров с данными мессбауэровской спектроскопии относительно локализации ионов Sc^{3+} указывает на существенное изменение симметрии внутрикристаллического поля полиэдров, ответственных за кристаллографическую анизотропию в исследованных ферритах, а также на влияние катионных вакансий на магнитные свойства феррита. В гексагональных ферритах катионные вакансии могут находиться в различных зарядовых состояниях. Энергия состояния зависит от спинового момента электрона, захваченного или отданного при образовании комплекса дефектов, а также от характера их распределения. В результате при упорядочении вакансий происходит уменьшение локальных деформаций кристаллической решетки, возникающих вследствие различия ионных радиусов Sc^{3+} (0.089 нм) и Fe^{3+} (0.067 нм), и, как следствие, изменение симметрии внутрикристаллического поля пятикратных и октаэдрических координаций, расположенных на границе шпинельного и гексагонального блоков. Это сопровождается изменением коэрцитивной силы и намагниченности насыщения. Удельная намагниченность феррита при увеличении x с 0 до 0.1 уменьшается с 64.8 до 56.9 Ам²/кг, а коэрцитивная сила – с 96 до 72 кА/м, что может быть связано с угловой, или антипараллельной, ориентацией спиновых моментов ионов Fe^{3+} , локализованных в подрешетке $12k$.

Локализация ионов Sc^{3+} в позициях при $x > 0.3$ действительно способствует снижению интенсивности обменных взаимодействий $\text{Fe}_{12k}-\text{O}-\text{Fe}_{4f_2}$ и $\text{Fe}_{4f_2}-\text{O}-\text{Fe}_{2b}$, а также уменьшению локальных деформаций решетки. Ослабление междошрещеточных взаимодействий $\text{Fe}_{4f_2}-\text{O}-\text{Fe}_{2b}$ приводит к нарушению коллинеарности в расположении спинов магнитоактивных ионов Fe^{3+} , что сопровождается отклонением соотношения интегральной интенсивности компонент мессбауэровского спектра 1 и 2 от 3 : 2, а также заметным уменьшением остаточной намагниченности и коэрцитивной силы.

Убедительным аргументом нарушения коллинеарности в расположении спинов в ферритах при $x = 0.6$ –1.2 является отсутствие симбатности концентрационной зависимости магнитных полей на ядрах ^{57}Fe для подрешетки $12k$ (H_L^{12k}) и остаточной намагниченности σ_r . Действительно, значение магнитного момента для подрешетки $12k$, определяющего величину H_L^{12k} , зависит от намагниченности единицы объема феррита, создаваемой каждой из подрешеток, их концентрации в каждой подрешетке и молекулярного поля

для обменных взаимодействий между ионами Fe^{3+} в этих подрешетках.

В результате поведение H_L для всех подрешеток должно согласовываться с изменением остаточной намагниченности с ростом x . В действительности, как видно из рис. 2 и табл. 2, изменение σ_r не коррелирует с изменением H_L^{12k} для феррита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ с ростом x . Неколлинеарность спиновых магнитных моментов ионов Fe^{3+} в магнитных подрешетках проявляется и в скачкообразном уменьшении вероятности эффекта Мёссбауэра и интенсивности секстета для подрешетки $12k$ с ростом x (при $x > 0.3$). Этот факт легко объясним, если принять во внимание зависимость упругих постоянных кристаллической решетки от энергии обменного взаимодействия и характера упорядочения спиновых моментов ионов.

Как правило, скачкообразное изменение величины эффекта Мёссбауэра наблюдается при фазовом переходе порядок–беспорядок. В свою очередь при малых значениях x ($x \leq 0.3$) в ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ важную роль в формировании магнитных свойств выполняет упорядоченное расположение ионов Sc^{3+} и катионных вакансий. Благодаря этому в структуре феррита на границе шпинельного и гексагонального блоков формируются кислородные слои с октаэдрической координацией ионов Fe^{3+} и симметрией кристаллического поля, свойственной $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и, как следствие, с антипараллельной ориентацией магнитных моментов части ионов Fe^{3+} , локализованных в $12k$. Это обеспечивает снижение удельной намагниченности феррита на 12% при замещении 0.8% магнитоактивных ионов Fe^{3+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций получены керамические образцы твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ и 1.2 . Проведены исследования магнитных характеристик синтезированных образцов методом вибрационной магнитометрии в широком диапазоне магнитных полей и температур. Для интерпретации магнитных характеристик проведены исследования характера распределения ионов-заместителей в структуре гексагонального феррита методом Мёссбауэровской спектроскопии.

Выполненные исследования показывают, что причиной высокой чувствительности магнитных параметров поликристаллических ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ являются несколько факторов: 1) упорядоченное расположение ионов Sc^{3+} в по-

зициях $2b$ и $4f_2$, а также упорядочение катионных вакансий на границе шпинельного и гексагонального блоков; 2) перенос спиновой плотности от ионов железа, локализованных в позиции $12k$, на $3d$ -орбитали ионов Sc^{3+} ; 3) ослабление косвенных обменных взаимодействий между подрешетками $2b$, $4f_2$ и $12k$; 4) наличие неколлинеарной структуры при $x > 0.6$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кецко В.А., Береснев Э.Н., Копьева М.А., Рябкова Л.В., Баранчиков А.Е., Стогний А.И., Труханов А.В., Кузнецов Н.Т. Особенности синтеза твердых растворов в системе $(\text{MgGa}_2\text{O}_4)_x(\text{MgFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$ пирогидролитическим и твердофазным методами // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 51. № 3. С. 476–479.
2. Нипан Г.Д., Кецко В.А., Стогний А.И., Труханов А.В., Кольцова Т.Н., Копьева М.А., Рябкова Л.В., Кузнецов Н.Т. Свойства твердых растворов $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4 + \delta$ в стабильном и метастабильном состояниях // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 490–494.
3. Стогний А.И., Труханов А.В., Кецко В.А., Нипан Г.Д. Свойства керамик и пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 + \delta$ // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 2. С. 247–251.
4. Труханов А.В., Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Труханов С.В., Кецко В.А., Нипан Г.Д. Синтез и структура пленочных образцов в системе $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8+x}\text{Ga}_{0.2+y})_2\text{O}_4 - \delta$ // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 9. С. 1128–1131.
5. Труханов А.В., Стогний А.И., Труханов С.В., Гераськин А.А., Кецко В.А. Кристаллическая структура и магнитные свойства наноразмерных пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 - \delta$ на подложках кремния // Кристаллография 2013. Т. 58. № 3. С. 490–496.
6. Труханов С.В., Труханов А.В., Панина Л.В., Казакевич И.С., Турченко В.А., Олейник В.В., Яковенко Е.С., Мацуи Л.Ю. Магнитные и поглощающие свойства замещенных гексаферритов M -типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 < x < 1.2$) // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. № 2(8). С. 536–545.
7. Смирнова М.Н., Гераськин А.А., Стогний А.И., Голикова О.Л., Беспалов А.В., Труханов А.В., Копьева М.А., Береснев Э.Н., Кецко В.А. Кристаллизация пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 - \delta$ на Si с буферными слоями SiO_2 и TiO_2 // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 993–997.
8. Труханов А.В., Труханов С.В., Костишин В.Г., Панина Л.В., Казакевич И.С., Турченко В.А., Кочервинский В.В. Мультиферроидные свойства и структурные особенности Al-замещенных гексаферритов бария M -типа // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 721–729.
9. Труханов А.В., Турченко В.А., Бобриков И.А., Труханов С.В., Балагуров А.М. Исследование кристаллической и магнитной структуры твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1-1.2$) // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 693–699.
10. Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Turchenko V.A., Kostishin V.G., Panina L.V., Kazakevich I.S., Balagurov A.M. Crystal Structure and Magnetic Prop-

- erties of the $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1-1.2$) Solid Solutions // JMMM. 2016. 417. P. 130–136.
11. *Kojima H.* Fundamental Properties of Hexagonal Ferrites with Magnetoplumbite Structure // Ferromagnetic Mater. 1982. V. 3. P. 305–440.
 12. *Шипко М.Н., Розин Е.Г., Бондарь В.И., Баширов Л.А.* Исследование методом мессбауэровской спектроскопии особенностей катионного распределения фазового состава барий-кальциевых гексагональных ферритов // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1984. Т. 1. С. 70–73.
 13. *Смит Я., Вейн Х.* Ферриты. Физические свойства и практическое применение. Пер. с англ. Елкиной Т.А. и др. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
 14. *Камзин А.С., Ольховик Л.П., Розенбаум В.Л.* Мессбауэровские исследования магнитной структуры поверхности и объема скандий-замещенных гексаферритов типа Ва-М // ФТТ. 1999. Т. 41. № 3. С. 483–490.
 15. *Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н., Налогин А.Г., Урсуляк Н.Д., Алексеев А.А., Тимофеев А.В., Адамцов А.Ю.* Влияние базового состава и легирующих добавок на свойства гексаферритов // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 294–299.