НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 7, с. 746–754

УДК 537.622.6

КОРРЕЛЯЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА БАРИЯ С ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ Zn^{2+}

© 2020 г. В. В. Коровушкин[1], А. В. Труханов[1, 2, *], В. Г. Костишин[1], И. М. Исаев[1], С. В. Труханов[2], К. А. Астапович[2], А. Ю. Миронович[1]

[1]*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский пр., 4, Москва, 119991 Россия*

[2]*ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь*

**e-mail: truhanov86@mail.ru*

Поступила в редакцию 09.09.2019 г.
После доработки 28.11.2019 г.
Принята к публикации 23.12.2019 г.

Исследованы особенности кристаллической и магнитной структуры Zn-замещенного гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($0.25 \le x \le 1.5$) методами мессбауэровской спектроскопии, вибрационной магнитометрии и рентгенографиии. При частичном гетеровалентном замещении ионов Fe^{3+} ионами Zn^{2+} установлено наличие ограниченного гетеровалентного изоморфизма, реализуемого по схеме $2Fe^{3+} \rightarrow Zn^{2+} + Fe^{4+}$ для сохранения принципа электронейтральности. Методом мессбауэровской спектроскопии подтверждено наличие Fe^{4+} в образцах $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$. Установлен предел гетеровалентного изоморфного замещения при $x = 1.0$. Показано начало образования цинковой шпинели при $x = 0.50$, содержание которой увеличивается по мере увеличения степени замещения. Представлены сведения о преимущественном характере распределения ионов-заместителей (Zn^{2+}) в структуре гексаферрита бария. Установлена корреляция химического состава, фазового расслоения, наличия анизотропии свойств и температуры магнитного фазового перехода в исследуемых образцах $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($0.25 \le x \le 1.5$).

Ключевые слова: гексаферриты, гетеровалентное замещение, мессбауэровская спектроскопия, магнитные свойства

DOI: 10.31857/S0002337X20070088

ВВЕДЕНИЕ

Гексаферриты М-типа и их твердые растворы имеют кристаллическую структуру, изоморфную природному минералу магнетоплюмбиту $PbFe_{12}O_{19}$ (рис. 1), которая впервые была изучена Адельскольдом. Обычно эти материалы хорошо описываются в рамках пр. гр. $P6_3/mmc$ (№ 194). Ионы железа локализованы в пяти неэквивалентных кристаллографических положениях: $2a$, $2b$, $4f_1$, $4f_2$ и $12k$. Из них $2a$, $4f_2$ и $12k$ являются октаэдрическими, $4f_1$ – тетраэдрическим, а кислородное окружение $2b$ образует бипирамиду (рис. 1).

Для контролируемого изменения магнитных и электрических свойств исследователи используют принцип изменения химического состава гексаферрита. Наиболее действенным способом является замещение в В-подрешетке (замещение магнитоактивных ионов Fe^{3+} ионами с пустыми или полностью заполненными d-орбиталями). Можно выделить два основных метода (на основе изменения химического состава) для контроля магнитных свойств гексаферритов: замещение ионов Fe^{3+} диамагнитными ионами со схожей степенью окисления (M^{3+}) – изовалентное замещение, а также замещение диамагнитными ионами с отличающейся степенью окисления (M^{2+}, M^{4+} или M^{5+}) – гетеровалентное замещение. Оба типа замещения приводят к фрустрации магнитной структуры и ослаблению обменных взаимодействий (из-за уменьшения числа связей Fe–O–Fe). В случае изовалентного замещения зарядовое состояние железа не изменяется. Большинство исследователей при этом рассматривали изовалентное замещение (замещение ионов Fe^{3+} ионами металлов с близким ионным радиусом и степенью окисления 3+), поскольку при этом зарядовый баланс реализуется довольно легко (сохранение закона электронейтральности) [1–4]. Вхождение двух или несколь-

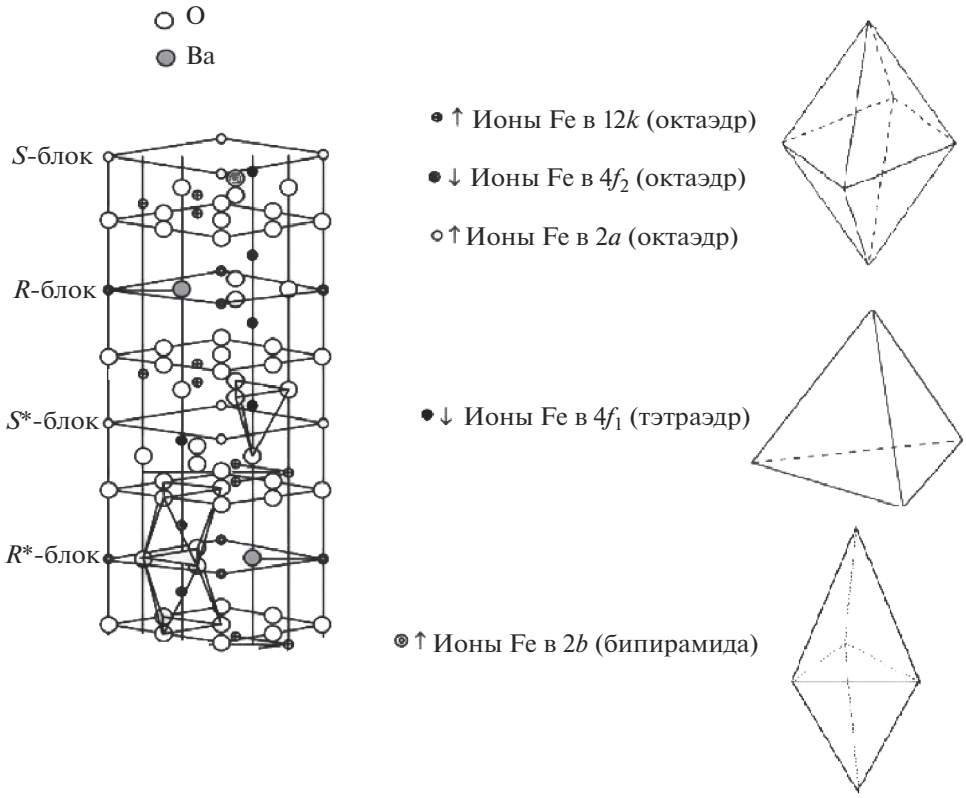

Рис. 1. Кристаллическая структура типа магнетоплюмбита и возможные анионные координации иона железа.

ких различных элементов одной валентности также не вызывало проблем с зарядовым балансом, но осложняло интерпретацию с их локализацией в структуре [5]. При замещении ионов железа ионами M^{2+} часть ионов Fe^{3+} (количественно равная уровню концентрации ионов M^{2+}) должна изменять зарядовое состояние и переходить в состояние Fe^{4+}. Для обеспечения зарядового баланса при синтезе используют замещение ионов Fe^{3+} парой $M^{2+} + M^{4+}$ [6]. Сложность интерпретации мессбауэровских спектров при таких замещениях заключается в том, что необходимо устанавливать локализацию не только ионов M^{2+}, но и M^{4+}. Так, в гексаферритах стронция авторы [7, 8] замещают ионы Fe^{3+} ионами $Mn^{2+} + Ti^{4+}$ с общей кристаллохимической формулой $SrFe_{12-2x}Mn_x^{2+}Ti_x^{4+}O_{19}$.

Гораздо сложнее обстоит дело с зарядовым балансом, если рассматривать гетеровалентные замещения одним типом ионов. К примеру, на сегодняшний день нет систематических данных о комплексных исследованиях корреляции состава, особенностей структуры и магнитных свойств для замещенных гексаферритов бария с ионами Zn^{2+}. Как было отмечено выше, замещение двухвалентным катионом способно индуцировать переход зарядового состояния части ионов Fe^{3+} в Fe^{4+}. Для ионов Fe^{4+} в октаэдрическом анионном окружении теоретически можно наблюдать эффекты зарядового диспропорционирования.

Целью настоящей работы было изучение корреляции химического, фазового состава и магнитных свойств как функции преимущественного распределения гетеровалентного иона-заместителя в исследуемых образцах $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($0.25 \le x \le 1.5$) при реализации схемы зарядового баланса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы поликристаллического гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, где x = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 и 1.5. Образцы изготовлялись по керамической технологии из оксидов Fe_2O_3, ZnO и карбоната $BaCO_3$ (квалификации “ос. ч.”), взятых в строго стехиометрических пропорциях. Исходная смесь подвергалась синтезирующему обжигу на воздухе при 1200°C (6 ч), а затем спеканию при 1300°C (6 ч). После спекания образцы медленно охлаждались в печи (~100°/ч) [9].

Фазовый состав образцов был определен с помощью порошковой рентгенографии (PANANALYTICAL, CuK_α-излучение). Рентгенограммы сопоставлялись с эталонными спек-

трами базы данных JPSC (для приближения пр. гр. $P6_3/mmc$).

Мессбауэровские спектры образцов $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ снимались на спектрометре Ms-1104 Em с источником излучения γ-квантов Co^{57} в матрице хрома при комнатной температуре. Изомерный (химический) сдвиг рассчитывался относительно α-Fe. Использовались порошковые пробы крупностью 0.05 мм из спеченных ферритов. Математическая обработка спектров проводилась по программе Univem Ms. Магнитные параметры – удельную намагниченность σ_s, остаточную намагниченность σ_r – измеряли методом вибрационной магнитометрии (VSM) по полевым зависимостям намагниченности на универсальной измерительной системе Cryogenic Helium Free Liquid (Cryogenic Ltd., Великобритания) при $T = 300$ K во внешних магнитных полях до 20 кЭ. Температуру магнитного фазового перехода определяли в диапазоне 300–800 K во внешнем магнитном поле 0.86 Тл как точку перегиба на температурной зависимости намагниченности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мессбауэровские спектры образцов $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($x = 0.25$, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 и 1.5) приведены на рис. 2. По программе Univem Ms все спектры были разложены на составляющие секстеты. Модель разложения задавалась из следующих соображений: в замещенных ферритах выделялись секстеты с параметрами незамещенного гексаферрита, принадлежащие ионам железа основных пяти позиций: $12k$, $4f_1$, $4f_2$, $2a$ и $2b$, согласно структурным данным [10], затем визуально определялись положения дополнительных секстетов и дублетов. Наилучший вариант обработки по программе определялся по параметру $\min\chi^2$ при сохранении физического смысла мессбауэровских параметров. По уменьшению интегральных интенсивностей секстетов устанавливались позиции в структуре, в которые входят ионы цинка. При этом обрываются магнитные связи косвенного магнитного обмена Fe–O–Fe со смежными полиэдрами, образуя неэквивалентные положения ионов Fe с меньшими магнитными полями на ядрах Fe^{57}, которые образуют дополнительные секстеты в мессбауэровском спектре.

В соответствии с приведенными соображениями, мессбауэровский спектр образца с $x = 0.25$ был разложен на 7 секстетов с $x = 0.5$ и 0.75 – на 7 секстетов и дублет, с $x = 1.0$, 1.25 и 1.5 – на 8 секстетов и дублет. Если при $x = 0.5$ интегральная интенсивность дублета близка к ошибке определения, то с увеличением x она пропорционально возрастала. Данные варианты разложения спектров обеспечили наименьшую разность между моделями разложения и экспериментальными спектрами, показавшими наименьший χ^2. Полученные параметры: изомерный сдвиг δ (мм/с), квадрупольное расщепление Δ (мм/с), магнитное поле на ядрах Fe^{57} $H_{эф}$ (кЭ), площади секстетов и дублетов S (отн. %), ширина резонансный линий Γ (мм/с), а также угол θ между магнитным моментом образца и вектором γ-излучения – приведены в табл. 1.

Наличие дополнительных секстетов в спектрах, кроме основных пяти, указывает на вхождение ионов Zn в структуру гексаферрита. Для возможности сопоставления площадей секстетов от измеренных образцов с теоретическими значениями они были нормированы на 100% (без учета площадей дублетов). По полученным результатам (табл. 1) были рассчитаны величины резонансного эффекта, зависимости которых для основных подрешеток от x приведены на рис. 3.

Из рис. 3 следует, что изменения вероятности резонансного эффекта ε касаются ионов Fe^{3+} всех подрешеток. Для подрешеток $12k$ и $4f_2$ это убывающий ряд, для подрешеток $2a$ и $2b$ уменьшение ограничилось величинами 0.02–0.05, для $4f_1$ – это превышение до 0.20–0.26 относительно теоретического значения 0.17, а для Fe^{3+} дополнительных секстетов суммарная величина ε возрастает от 0.08 до 0.36. Из этих зависимостей видно, что изменения резонансного эффекта в большей степени касаются подрешеток $12k$ и $4f_2$.

Из табл. 1 видно, что во всех образцах выделяются секстеты с аномально низкими значениями изомерного сдвига (от –0.12 до 0.06 мм/с). Такое понижение изомерного сдвига в дополнительных секстетах невозможно объяснить увеличением ковалентности связи ионов Fe^{3+}, как это имеет место в ферритах-шпинелях при сближении пустот полиэдров и изменении параметров решетки [11, 12]. Согласно зависимости изомерного сдвига ионов Fe от валентности и координации [13], такие значения присущи ионам Fe^{4+}. При этом зарядовая компенсация может выполняться по схеме $2Fe^{3+} \rightarrow Zn^{2+} + Fe^{4+}$. Наличие в d-оболочке четырех электронов вместо пяти должно существенно увеличить градиент электрического поля на ядрах Fe^{57} от собственных электронов и, соответственно, увеличить квадрупольное расщепление, как и при увеличении градиента электрического поля при валентности Fe^{2+} [14]. Действительно, это можно наблюдать для всех секстетов C7 и C8 с изомерным сдвигом ионов Fe^{4+}. Интегральная интенсивность секстетов от ионов Fe^{4+} возрастает при увеличении x от 0.25 до 1.0, после чего сохраняется при величине 4.7 отн. % вплоть до $x = 1.5$. При схеме замещения $2Fe^{3+} \rightarrow Zn^{2+} + Fe^{4+}$ такое же формульное количество будут иметь и ионы Zn^{2+}, а следовательно, гексаферрит, легированный цинком, имеет ограниченный изоморфизм.

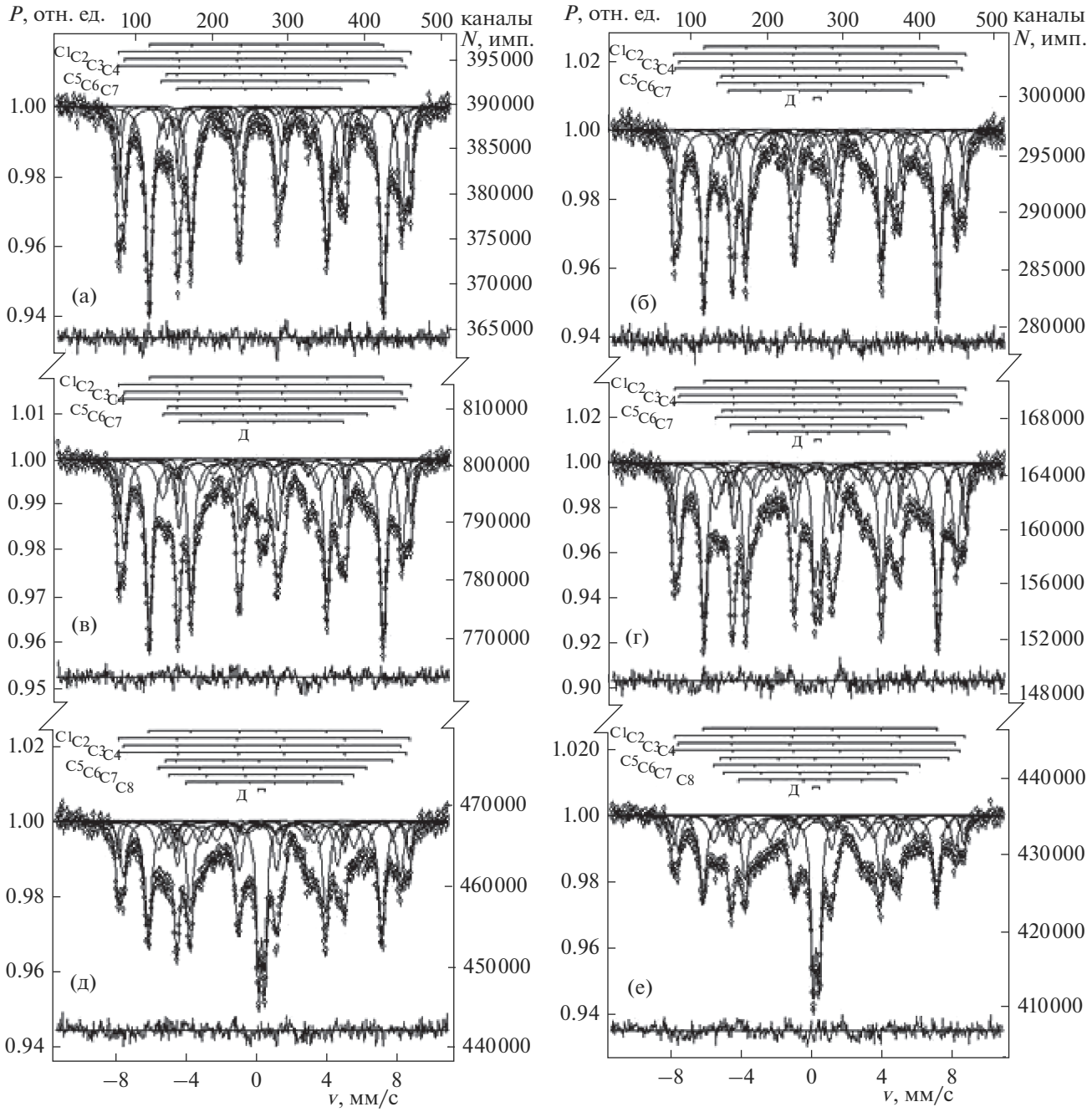

Рис. 2. Мессбауэровские спектры гексаферрита $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$: $x = 0.25$ (а), 0.50 (б), 0.75 (в), 1.0 (г), 1.25 (д), 1.50 (е).

Другой интересной особенностью мессбауэровских спектров является повышенная интегральная интенсивность секстета C3 от ионов Fe^{3+} позиции $4f_1$: от теоретического значения 16.7 отн. % и экспериментального 19.5 отн. % для незамещенного гексаферрита до 20–26 отн. % при $x = 0.25–0.75$. Это может быть обусловлено двумя причинами. Первая связана с динамическими характеристиками ионов Fe^{3+} тетраэдрической позиции, где амплитуда колебаний ионов уменьшается в связи с меньшим объемом тетраэдра по сравнению с октаэдром и, соответственно, с большей вероятностью резонансного эффекта [15]. Поэтому экспериментальное значение интенсивности больше теоретического, оцененного по катионному распределению. Однако столь значительное увеличение интенсивности секстетов не может быть вызвано только этой причиной.

Другой причиной может быть наложение дополнительных линий на тетраэдрические за счет

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров гексаферритов $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$

x	Компонента спектра	δ, мм/с	Δ, мм/с	$H_{эф}$, кЭ	S, % (общ.)	S, на 100% $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$	Г, мм/с	θ, град
0.25	C1-12k $(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	0.41	412	45.9	45.9	0.44	54.9
	C2-4f_2 $(Fe^{3+})_{VI}$	0.38	0.18	513	14.1	14.1	0.32	
	C3-4f_1 $(Fe^{3+})_{IV}$	0.27	0.19	488	23.7	23.7	0.43	
	C4-2a $(Fe^{3+})_{VI}$	0.33	0.03	505	3.6	3.6	0.21	
	C5-2b $(Fe^{3+})_{V}$	0.230	2.15	399	4.7	4.7	0.31	
	C6-12k' $(Fe^{3+})_{VI}$	0.34	0.32	364	6.1	6.1	0.549	
	C7-12k" $(Fe^{4+})_{VI}$	–0.05	0.67	165	1.9	1.9	0.21	
0.50	C1-12k $(Fe^{3+})_{VI}$	0.36	0.40	413	39.5	40.1	0.42	57.3
	C2-4f_2 $(Fe^{3+})_{VI}$	0.39	0.17	514	11.3	11.5	0.30	
	C3-4f_1 $(Fe^{3+})_{IV}$	0.27	0.19	490	25.9	26.3	0.50	
	C4-2a $(Fe^{3+})_{VI}$	0.36	0.04	506	3.0	3.1	0.21	
	C5-2b $(Fe^{3+})_{V}$	0.30	2.06	3.99	2.3	2.4	0.25	
	C6-12k' $(Fe^{3+})_{VI}$	0.34	0.36	358	13.7	13.9	0.73	
	C7-12k" $(Fe^{4+})_{VI}$	–0.07	0.54	164	2.7	2.7	0.28	
	Д-$(Fe^{3+})_{VI}$	0.42	0.30	–	1.6	–	0.58	
0.75	C1-12k $(Fe^{3+})_{VI}$	0.36	0.40	412	38.0	39.8	0.44	58.0
	C2-4f_2 $(Fe^{3+})_{VI}$	0.39	0.20	515	9.1	9.5	0.30	
	C3-4f_1 $(Fe^{3+})_{IV}$	0.28	0.19	489	19.5	20.4	0.45	
	C4-2a $(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	0.09	507	5.4	5.7	0.31	
	C5-2b $(Fe^{3+})_{V}$	0.34	2.18	398	3.5	3.7	0.29	
	C6-12k' $(Fe^{3+})_{VI}$	0.33	0.31	358	15.6	16.4	0.77	
	C7-12k" $(Fe^{4+})_{VI}$	–0.12	0.50	168	4.3	4.5	0.48	
	Д-$(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	0.35	–	4.6	–	0.42	
1.0	C1-12k $(Fe^{3+})_{VI}$	0.36	0.40	413	32.1	34.5	0.43	58.0
	C2-4f_2 $(Fe^{3+})_{VI}$	0.39	0.19	513	8.2	8.8	0.29	
	C3-4f_1 $(Fe^{3+})_{IV}$	0.27	0.20	490	21.9	23.6	0.55	
	C4-2a $(Fe^{3+})_{VI}$	0.34	0.02	507	2.0	2.2	0.21	
	C5-2b $(Fe^{3+})_{V}$	0.28	2.11	399	2.7	2.9	0.26	
	C6-12k' $(Fe^{3+})_{VI}$	0.31	0.23	365	14.1	15.2	0.77	
	C7-12k" $(Fe^{3+})_{VI}$	0.28	0.04	321	7.5	8.1	0.77	
	C8-12k" $(Fe^{4+})_{VI}$	–0.07	0.57	157	4.4	4.7	0.48	
	Д-$(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	0.34	–	7.1	–	0.34	

Таблица 1. Окончание

x	Компонента спектра	δ, мм/с	Δ, мм/с	$H_{эф}$, кЭ	S, % (общ.)	S, на 100% $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$	Г, мм/с	θ, град
1.25	C1-12k $(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	0.40	412	31.3	35.1	0.47	60.1
	C2-4f_2 $(Fe^{3+})_{VI}$	0.40	0.22	512	5.4	6.1	0.25	
	C3-4f_1 $(Fe^{3+})_{IV}$	0.28	0.18	488	19.2	21.5	0.53	
	C4-2a $(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	0.01	509	3.2	3.6	0.21	
	C5-2b $(Fe^{3+})_{V}$	0.29	2.14	400	1.8	2.0	0.21	
	C6-12k' $(Fe^{3+})_{VI}$	0.32	0.21	364	10.5	11.8	0.69	
	C7-12k" $(Fe^{3+})_{VI}$	0.27	0.08	323	13.5	15.2	0.77	
	C8-12k" $(Fe^{4+})_{VI}$	0.01	0.59	160	4.2	4.7	0.37	
	Д-$(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	0.35	–	10.9	–	0.33	
1.50	C1-12k $(Fe^{3+})_{VI}$	0.36	0.40	412	28.4	33.1	0.52	62.2
	C2-4f_2 $(Fe^{3+})_{VI}$	0.40	0.21	511	5.8	6.7	0.26	
	C3-4f_1 $(Fe^{3+})_{IV}$	0.28	0.19	487	16.8	19.6	0.55	
	C4-2a $(Fe^{3+})_{VI}$	0.36	0.02	509	1.6	1.9	0.21	
	C5-2b $(Fe^{3+})_{V}$	0.29	2.18	401	2.1	2.4	0.21	
	C6- 12k' $(Fe^{3+})_{VI}$	0.28	0.15	355	16.3	18.9	0.77	
	C7-12k" $(Fe^{3+})_{VI}$	0.29	0.02	309	10.9	12.7	0.64	
	C8-12k''' $(Fe^{4+})_{VI}$	–0.02	0.57	154	4.0	4.7	0.45	
	Д-$(Fe^{3+})_{VI}$	0.35	0.34	–	14.1	–	0.34	

оборванных связей Fe(2a)–O–Fe(12k) при замещении в позиции 12k ионов Fe ионами Zn, или оборванных связей Fe(4f_2)–O–Fe(12k), поскольку только секстеты с бóльшими магнитными полями на ядрах Fe^{57}, чем $H_{эф}(4f_1)$, могут образовывать такие неэквивалентные положения ионов Fe^{3+}. Подобное объяснение было дано при анализе увеличения площади секстетов от ионов позиции 4f_1 в Ga-замещенных гексаферритах [16]. При этом должна увеличиваться ширина резонансной линии ионов Fe^{3+} позиции 4f_1 за счет неполного совпадения дополнительных линий от 2a (или 4f_2 с 4f_1). Действительно, можно наблюдать (табл. 1) увеличение Г для ионов Fe^{3+} позиции 4f_1 при всех значениях x по сравнению с незамещенным гексаферритом с Г = 0.31 мм/с.

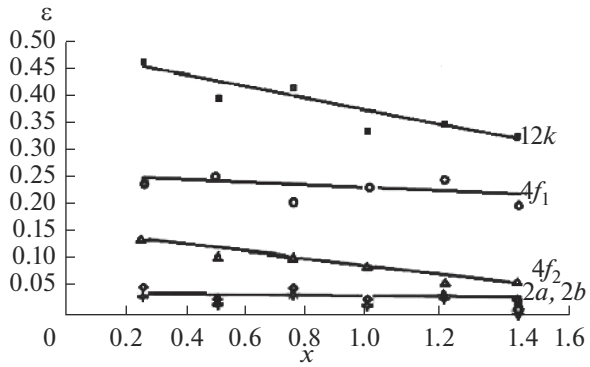

Рис. 3. Зависимости резонансного эффекта ионов подрешеток Fe^{3+} от x в $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$.

Таким образом, основной причиной повышения интегральной интенсивности ионов Fe^{3+} позиции 4f_1 является наложение дополнительных секстетов от неэквивалентных ионов Fe^{3+} позиций 4f_2 и 2a. Эти секстеты могут образовываться лишь в том случае, когда рвутся обменные связи Fe(4f_2)–O–Fe(12k), Fe(4f_2)–O–Fe(2b) или Fe(2a)–O–Fe(12k), но не в случае вхождения ионов Zn в позиции 4f_2 и 2a. Следовательно, ионы Zn могут входить в позиции 12k и 2b (в большей степени в 12k), поскольку уменьшение интегральных интенсивностей Fe^{3+} 12k существенно превышает 2b.

Из рис. 2 видно, что начиная с концентраци x = 0.5 в мессбауэровских спектрах появляется

квадрупольный дублет. Если при $x = 0.5$ его интегральная интенсивность на уровне ошибки определения, то уже при $x = 0.75$ его можно вполне идентифицировать. С увеличением x от 1 до 1.5 интегральная интенсивность также возрастает. Появление дублета в мессбауэровских спектрах указывает на то, что начиная с $x = 0.5$ часть железа не входит в решетку гексаферрита и может образовывать соединение с цинком. Действительно, мессбауэровские параметры дублета с $\delta = 0.33$–0.35 мм/с и $\Delta = 0.34$–0.35 мм/с соответствуют парамагнитной нормальной цинковой шпинели $ZnFe_2^{3+}O_4$ [17]. На присутствие цинковой шпинели указывают также данные рентгенографии. Появление цинковой шпинели подтверждает вывод об ограниченном изоморфизме в гексаферрите, сделанный выше.

В связи с ограниченным количеством изоморфного вхождения цинка в структуру гексаферрита представлял интерес выявить предел изоморфизма. С этой целью были использованы площади дублетов и, согласно кристаллической формуле цинковой шпинели, были рассчитаны ее формульные коэффициенты и доля цинка, вошедшего в структуру гексаферрита. Графическая зависимость (рис. 4) показывает, что предел изоморфного вхождения наступает при $x = 1.0$.

Наличие ограниченного изоморфизма отражает также угол θ между магнитным моментом образца и вектором распространения γ-излучения в мессбауэровском спектрометре. Из зависимости (рис. 5) видно, что с увеличением x возрастает угол θ, а следовательно, увеличиваются анизотропные свойства образца. Если при $x = 0.25$ образец можно считать полностью изотропным ($\theta = 54.9°$), то при $x = 0.5$ и $\theta = 57.3°$ в нем возникает частичная анизотропия. При $x = 0.75$ и $\theta = 58°$, это значение сохраняется до $x = 1.0$, а затем резко возрастает, когда Zn перестает входить в решетку гексаферрита и образует с Fe^{3+} цинковую шпинель. Удаление из решетки ионов железа резко увеличивает угол θ и, соответственно, анизотропию образца. Эти результаты интересно сопоставить с концентрационными зависимостями основных магнитных параметров, полученных из полевых зависимостей удельной намагниченности (рис. 6).

Зависимости удельной и остаточной намагниченности (рис. 6а) идентичны и показывают перегиб при $x = 0.75$, отражающий появление значительного содержания парамагнитной фазы $ZnFe_2^{3+}O_4$. Это приводит к перестройке структуры гексаферрита, его нестехиометрии и скачка намагниченности, а по мере увеличения содержания цинковой шпинели – к плавному уменьшению намагниченности. Появление парамагнитной фазы аналогичным образом влияет и на

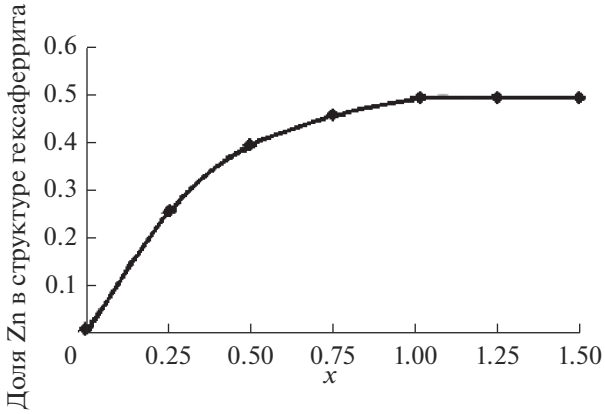

Рис. 4. Доля формульного коэффициента Zn в структуре гексаферрита от его общего содержания.

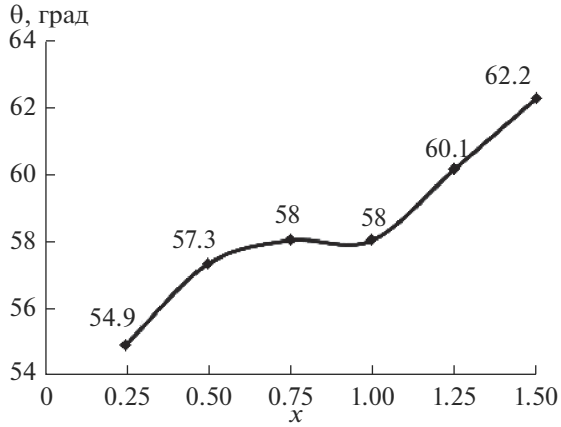

Рис. 5. Зависимость угла θ между магнитным моментом образца и вектором γ-излучения от x в $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$.

магнитную проницаемость намагниченного и ненамагниченного образцов (рис. 6б).

Температурные зависимости удельной намагниченности для образцов с минимальной степенью замещения ($x = 0.25$) (рис. 7а) и с максимальной ($x = 1.5$) (рис. 7б) показывают, что его температура Кюри равна 670 K (температура магнитного фазового перехода для структуры гексаферрита). Если температура Кюри незамещенного гексаферрита бария равна 740 K, то вхождение в решетку цинка и нестехиометрия гексаферрита приводят к ее снижению. На температурной зависимости намагниченности гексаферрита с $x = 1.5$ имеется перегиб в области температуры 380 K. Это свидетельствует о том, что магнитоупорядоченная составляющая образца является двухфазной. Если основная фаза имеет температуру Кюри 670 K, то вторая характеризуется температурой порядка 380 K, что близко к температуре Кюри фазы со структурой шпинели.

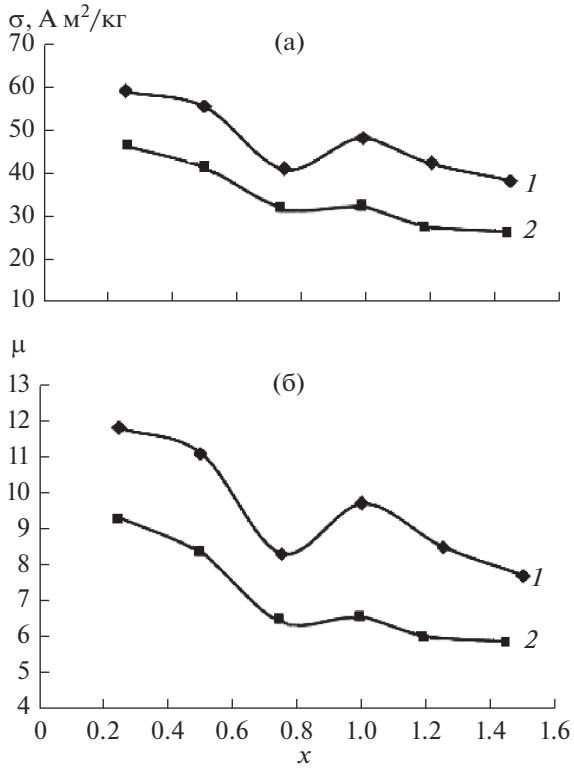

Рис. 6. Зависимости удельной (*1*), остаточной (*2*) намагниченности (а); магнитной проницаемости в магнитном поле (*1*), без поля (*2*) (б) от степени замещения в $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$.

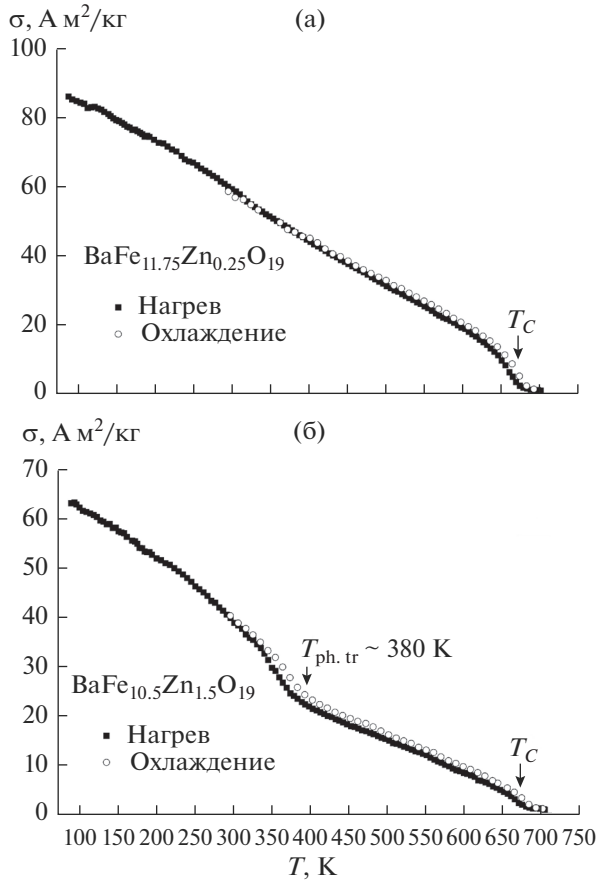

Рис. 7. Температурные зависимости удельной намагниченности гексаферритов $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ с $x = 0.25$ (а) и 1.5 (б).

Практическая значимость образования гексаферрита с более высокой температурой Кюри заключается в возможности работы устройств с использованием таких гексаферритов в условиях повышенных температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в гексагональном феррите бария, легированном цинком, осуществляется ограниченный гетеровалентный изоморфизм по схеме $2Fe^{3+} \rightarrow Zn^{2+} + Fe^{4+}$. В структуре гексаферрита бария, легированного цинком, обнаружено присутствие ионов Fe^{4+}, диагностированное по величине изомерного сдвига, характерного для электронной конфигурации $3d^4$. Показано, что предел гетеровалентного изоморфного замещения в $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ наступает при $x = 1.0$. При $x > 1.0$ цинк с железом, выделенным из позиции $12k$, образует парамагнитную цинковую шпинель, что подтверждено мессбауэровскими параметрами и рентгенографией. Образование цинковой шпинели начинается при $x = 0.50$, по мере возрастания x ее содержание увеличивается.

Показано, что причиной увеличения интегральной интенсивности секстета от ионов Fe^{3+} позиции $4f_1$ является наложение дополнительных секстетов от неэквивалентных ионов Fe^{3+} позиций $4f_2$ и $2a$. Они могут образовываться при локализации ионов Zn^{2+} в позициях $12k$ и $2b$ за счет оборванных обменных связей $Fe(4f_2)$–O–$Fe(12k)$, $Fe(4f_2)$–O–$Fe(2b)$ или $Fe(2a)$–O–$Fe(12k)$. Угол θ между магнитным моментом образца и вектором γ-излучения, определенный по мессбауэровским спектрам, показал, что при $x = 0.25$ гексаферрит $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ является изотропным, а с увеличением содержания цинка и появлением нестехиометрии состава в нем начинают проявляться анизотропные свойства.

Температурные зависимости намагниченности для образцов с минимальной ($x = 0.25$) и максимальной ($x = 1.5$) степенью замещения подтвердили наличие корреляции между концентрацией ионов Zn^{2+} и фазовым расслоением в системе. Так, на температурной зависимости образца с $x = 1.5$ имеется перегиб, вследствие чего его можно считать двухфазным: одна магнитная фаза с температурой Кюри 670 K (что ниже значения T_C для не-

замещенного гексаферрита – 740 K) и вторая фаза с $T_C = 380$ K, что соответствует фазе со структурой шпинели.

Проведенные исследования показывают пределы использования легированного цинком гексаферрита бария, возможность получения образцов с заранее заданными магнитными свойствами и возможность использования гексаферритов легированных цинком, в условиях повышенных температур.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00694 от 06 мая 2019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коровушкин В.В., Труханов А.В., Шипко М.Н., Костишин В.Г., Исаев И.М., Миронович А.Ю., Труханов С.В.* Особенности магнитной и кристаллической структуры гексагонального феррита $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$ // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 463–472.
2. *Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Синявский В.И.* Магнитная микроструктура ферритов. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1978. 181 с.
3. *Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Ча Хо Сен, Грошев Е.Г.* Особенности катионного распределения в алюминийзамещенных гексаферритах бария // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1941–1943.
4. *Камзин А.С., Ольховик Л.П.* Поверхностный магнетизм Al-замещенных ферритов типа Sr-M // ФТТ. 1999. Т. 41. № 10. С. 1806–1813.
5. *Труханов Л.В., Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Панина Л.В., Труханов С.В., Турченко В.А., Поляков И.С., Рахматулин Р.Х., Филатов Г.А., Зубарь Т.И., Олейник В.В., Яковенко Е.С., Мацуй Л.Ю., Вовченко Л.Л., Лаунец В.Л., Руханова Е.Л.* Мессбауэровские исследования и микроволновые свойства гексаферритов бария с замещениями ионами Al^{3+} и In^{3+} // ФТТ. 2018. Т. 60. № 9. С. 1723–1732.
6. *Белоус А.А., Иваницкий В.П., Елшанский В.А., Пашкова Е.В.* Мессбауэровские исследования гексаферрита бария, модифицированного ионами Co^{2+} и Ti^{4+} // ЖНХ. 1998. Т. 43. № 4. С. 588–591.
7. *Башкиров Ш.Ш., Либерман А.В., Зарипова Л.Д., Валиулин А.А.* Магнитная структура в гексаферритах стронция с некоррелированными изоморфными замещениями // ФТТ. 1997. Т. 39. № 4. С. 676–678.
8. *Башкиров Ш.Ш., Либерман А.В., Валиулин А.А., Зарипова Л.Д., Кокин С.В.* Влияние ионов Mn^{2+} на магнитную структуру гексаферритов // ФТТ. 2000. Т. 42. № 1. С. 76–80.
9. *Haberey F., Kuncl K., Velicescu M.* Termal Analysis of Hexaferrite Formation $BaFe_{12}O_{19}$ from $BaCO_3$ and α-Fe_2O_3 // Int. J. Magnetism. 1973. V. 5. P. 161–168.
10. *Pullar R.C.* Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. P. 1191–1334.
11. *Николаев В.И., Русаков В.С., Чистякова Н.И.* Свободный параметр шпинельной структуры и сдвиг мессбауэровской линии // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1983. Т. 24. № 1. С. 74–76.
12. *Николаев В.И., Русаков В.С.* Мессбауэровские исследования ферритов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 224 с.
13. *Menil F.* Systematic Trends of ^{57}Fe Mössbauer Isomer Shifts in (FeOn) and (FeFn) Polyhedra. Evidence of a New Correlation between the Isomer Shift and the Inductive Effect of the Competing Bond T-X (-Fe) (where X is O or F and T Element with a Formal Positive Charge) // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 7. P. 763–789.
14. *Ingalls R.* Electric-Field Gradient Tensor in Ferrous Compounds // Phys. Rev. A. 1964. V. 133. P. 787–795.
15. *Sawatzky G.A., Van der Woude F., Morrish A.H.* Recoil-less-Fraction Ratios for Fe^{57} in Octahedral and Tetrahedral Sites of Spinel and a Garnet // Phys. Rev. 1969. V. 183. № 2. P. 383–386.
16. *Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Исаев И.М., Труханов А.В.* Исследование особенностей магнитной и кристаллической структуры замещенных гексагональных ферритов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ и $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ // Вост.-Европейский журн. передовых технологий. 2017. Т. 1. № 5(85). С. 10–15.
17. *Mizoguchi T., Tanaka M.J.* The Nuclear Quadrupole Interaction of Fe^{57} in Spinel Type Oxides // Phys. Soc. Jpn. 1963. № 18. P. 1301–1306.