

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 537.622.6

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$

© 2019 г. В. В. Коровушкин<sup>1</sup>, А. В. Труханов<sup>1,2,\*</sup>, М. Н. Шипко<sup>3</sup>, В. Г. Костишин<sup>1</sup>, И. М. Исаев<sup>1</sup>,  
А. Ю. Миронович<sup>1</sup>, С. В. Труханов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,  
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

<sup>2</sup>Государственное научно-практическое объединение “Научно-практический центр  
Национальной академии наук по материаловедению”, ул. Бровки, 19, Минск, 220072 Республика Беларусь

<sup>3</sup>Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,  
ул. Рабфаковская, 34, Иваново, 153003 Россия

\*E-mail: [truhanov86@mail.ru](mailto:truhanov86@mail.ru)

Поступила в редакцию 10.10.2018 г.

После доработки 29.10.2018 г.

Принята к публикации 14.11.2018 г.

Изучено влияние легирующей добавки индия на магнитные свойства и кристаллическую структуру гексаферрита бария типа М. На основе данных мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений показано распределение ионов примеси по подрешеткам и их влияние на магнитные характеристики. Определена зависимость удельной намагниченности и коэрцитивной силы от локализации ионов индия в кристаллической структуре гексаферрита и от их содержания. Выявлено ослабление обменного взаимодействия между подрешетками при коэффициенте замещения  $x = 0.6$  и изменение ориентации магнитного момента, определяемого углом  $\theta$ .

**Ключевые слова:** гексаферрит бария, индий, подрешетки, мессбауэровская спектроскопия, магнитная структура, удельная намагниченность, коэрцитивная сила, петля гистерезиса, коэффициент замещения

DOI: 10.1134/S0044457X19050118

## ВВЕДЕНИЕ

Сильно коррелированные сложные оксиды переходных металлов привлекают интерес 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, обусловленный 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 М-типа и твердых растворов на их основе, замещенных диамагнитными ионами в различных концентрациях [10, 11], обусловлен их высокими функциональными свойствами.

Кристаллическая структура гексагональных ферритов М-типа и их твердых растворов имеет структуру магнитоплюмбита  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , которая была впервые изучена в работе [12] в 1938 г. Эта

структура хорошо описана в рамках пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$  (№ 194) с гексагональной элементарной ячейкой  $a = b \approx 5.90 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 23.30 \text{ \AA}$ , содержащей две молекулы на формульную единицу. Ионы железа распределены в пяти неэквивалентных кристаллографических положениях (анионное окружение):  $2a$ ,  $4f_2$  и  $12k$  – октаэдрическое,  $2b$  – бипирамидальное и  $4f_1$  – тетраэдрическое кислородное окружение. Эти соединения характеризуются сосуществованием сильных внутриподрешеточных обменных взаимодействий Гейзенберга и слабым конкурированием межподрешеточных обменных взаимодействий [13]. Как правило, внутриподрешеточные взаимодействия доминируют и образуют коллинеарную ферромагнитную структуру с большими энергиями обменных взаимодействий. Сильная корреляция внутриподрешеточных обменных взаимодействий [14–16] и ослабление межподрешеточного обмена [17–20] могут привести к образованию неколлинеарных нетипичных магнитных структур (конические, геликоидальные магнитные структуры и т.д.).

В литературе имеются многочисленные работы, посвященные исследованию замещенных гексагональных ферритов. Результаты таких исследований показывают, что даже при малых замещениях ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  [14–18] и т.д. удается изменить магнитные параметры ферритов в десятки раз, поскольку среднее значение спинового момента иона железа в их структуре весьма чувствительно не только к его ближайшему окружению, но также зависит от числа и типа катионов во второй координационной сфере. Ослабление косвенного обменного взаимодействия с учетом дефектной структуры поликристаллических ферритов может служить причиной неколлинеарной магнитной структуры различного типа. Однако из-за сложного и неоднозначного влияния различных ионов-заместителей не всегда удается объяснить зависимость изменения магнитных параметров ферритов от их концентрации. Весьма отчетливо это прослеживается для гексагональных ферритов бария и стронция со структурой магнетоплюмбита, которые используют для изготовления постоянных магнитов [21] или устройств микроволновой техники и магнитных носителей информации [22–25]. Известно, что структура гексаферритов весьма чувствительна к изоморфным замещениям ионов железа, однако экспериментально наблюдаемое изменение удельной намагниченности, коэрцитивной силы замещенных ферритов существенно отличается от вычисленных в рамках модели коллинеарного упорядочения спинов. В значительной мере это касается ферритов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , в которых часть ионов  $\text{Fe}^{3+}$  замещена  $\text{In}^{3+}$ .

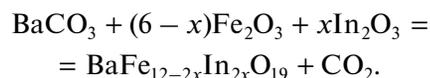
## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исследование ферритов методами нейтронографии и мессбауэровской спектроскопии показывает, что даже незначительное замещение ионов железа ионами  $\text{In}^{3+}$  приводит к отклонению от осевой модели спинового упорядочения [26]. Объяснить концентрационную зависимость остаточной намагниченности, константы кристаллографической анизотропии и другие магнитные параметры даже с учетом неколлинеарности спинов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  не всегда удается. В связи с этим представляется целесообразным получение дополнительной информации об особенностях распределения ионов  $\text{In}^{3+}$  в замещенных ферритах  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  при малых значениях коэффициента замещения  $x$  (0.1–1.2).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами для исследования служили образцы поликристаллического гексаферрита

$\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , где  $x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.0$  и  $1.2$ . Образцы были изготовлены по известной керамической технологии из оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и карбоната  $\text{BaCO}_3$  марки “ос. ч.”, взятых в соответствующих пропорциях:



Исходный образец подвергали синтезирующему обжигу на воздухе при  $1200^\circ\text{C}$  (6 ч), а затем спекали при  $1300^\circ\text{C}$  (6 ч). После спекания образец медленно охлаждали в печи ( $\sim 100^\circ\text{C}/\text{ч}$ ) [27].

Для изучения особенностей кристаллической структуры и состава образца проводили мессбауэровские исследования на спектрометре Ms1104-Em с обработкой спектров по программе Univem Ms. Мессбауэровские спектры снимали при комнатной температуре (300 К). Изомерный сдвиг определяли относительно  $\alpha\text{-Fe}$ .

Магнитные параметры: намагниченность насыщения  $M_s$ , коэрцитивную силу  $H_c$ , остаточную намагниченность  $M_r$ , форму петли гистерезиса измеряли на вибрационном магнитометре VSM 250 в магнитном поле напряженностью 20 кЭ при 300 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены данные рентгеновской дифракции керамических образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , где  $x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.0$  и  $1.2$ , полученные при комнатной температуре в интервале углов  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . Установлено, что все образцы являются однофазными со структурой типа магнетоплюмбита. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки и объем элементарной ячейки этих образцов, рассчитанные по данным рентгеновской дифракции.

Согласно экспериментальным данным, все исследованные образцы  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.1\text{--}1.2$ ) – однофазные составы с гексагональной элементарной ячейкой, описываемой пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$  (№ 194), на которую приходится две формульные единицы ( $Z = 2$ ). В исследованном концентрационном диапазоне замещения ионами  $\text{In}^{3+}$  структурные фазовые превращения не наблюдали. Результаты уточнения атомной структуры твердых растворов бариевых гексаферритов были получены методом Ритвельда. В ходе расчетов учитывали атомную и коллинеарную магнитную структуру (модель Гортера), а также тепловые колебания атомов в изотропном приближении. Отмечено, что с ростом содержания ионов индия при комнатной температуре параметры и объем элементарной ячейки увеличиваются (рис. 2). Это явление объясняется разными ионными радиусами иона-заместителя  $\text{In}^{3+}$  ( $r_{\text{In}^{3+}} = 0.94 \text{ \AA}$ )

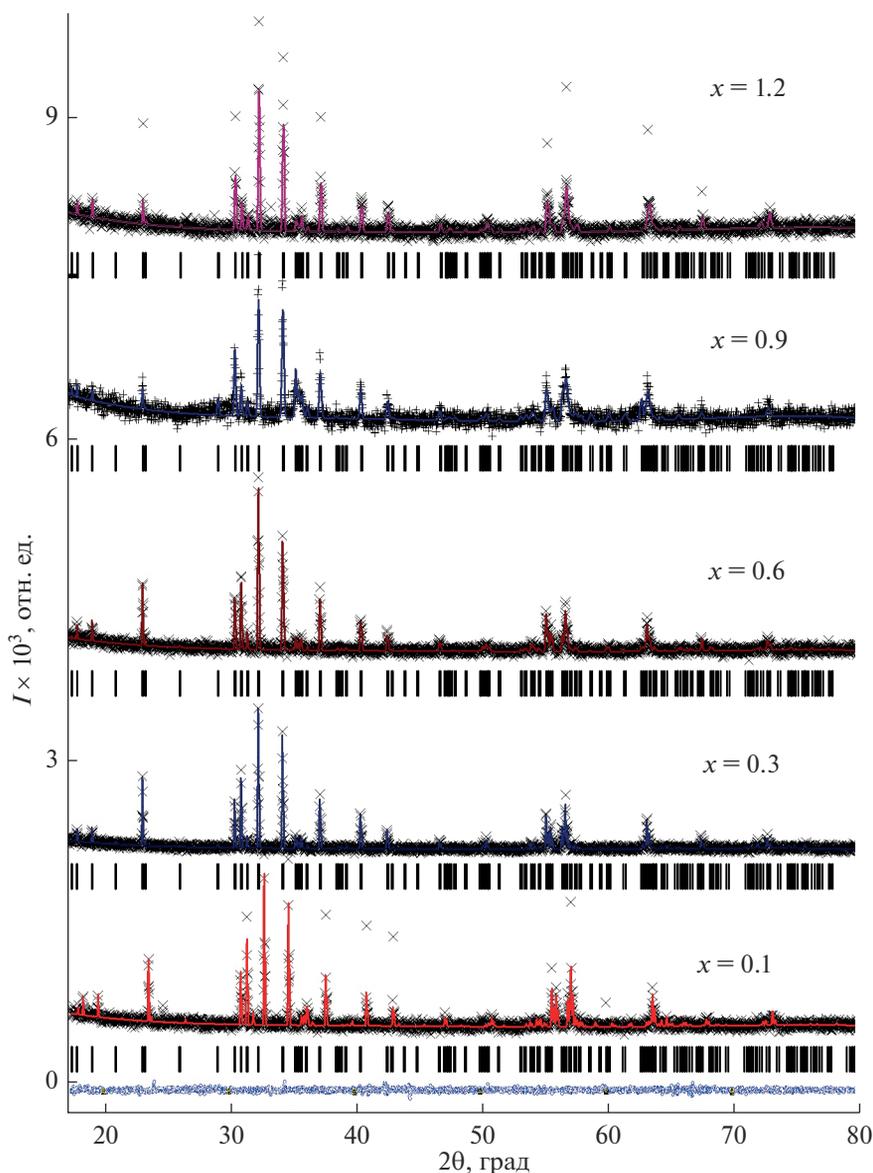


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ .

по сравнению с ионным радиусом  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r = 0.645 \text{ \AA}$ ), т.е.  $r_{\text{In}^{3+}} > r_{\text{Fe}^{3+}}$ . Изотропное и практически линейное изменение параметров ячейки обусловлено статистическим распределением катионов индия по ионным позициям (октаэдрическое, тетраэдрическое и бипирамидальное анионное окружение).

На рис. 3 представлены полевые (а) и температурные (б) зависимости удельной намагниченности исследуемых образцов. Полученные при обработке данных графиков магнитные характеристики (удельная и остаточная намагниченности, коэрцитивная сила и температура Кюри) при различных коэффициентах замещения  $x$  приведены на рис. 4. Точность измерения магнитных харак-

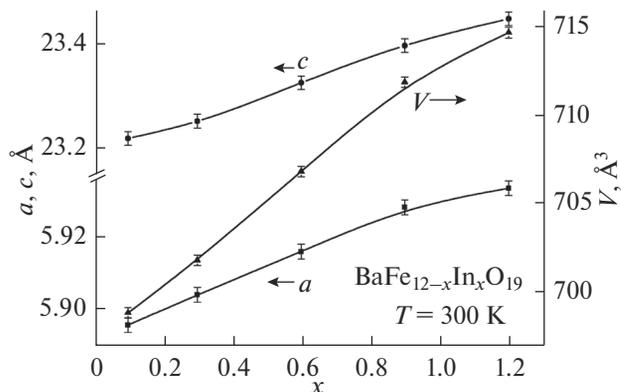


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров ( $a$  и  $c$ ) и объема ( $V$ ) элементарной ячейки образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ .

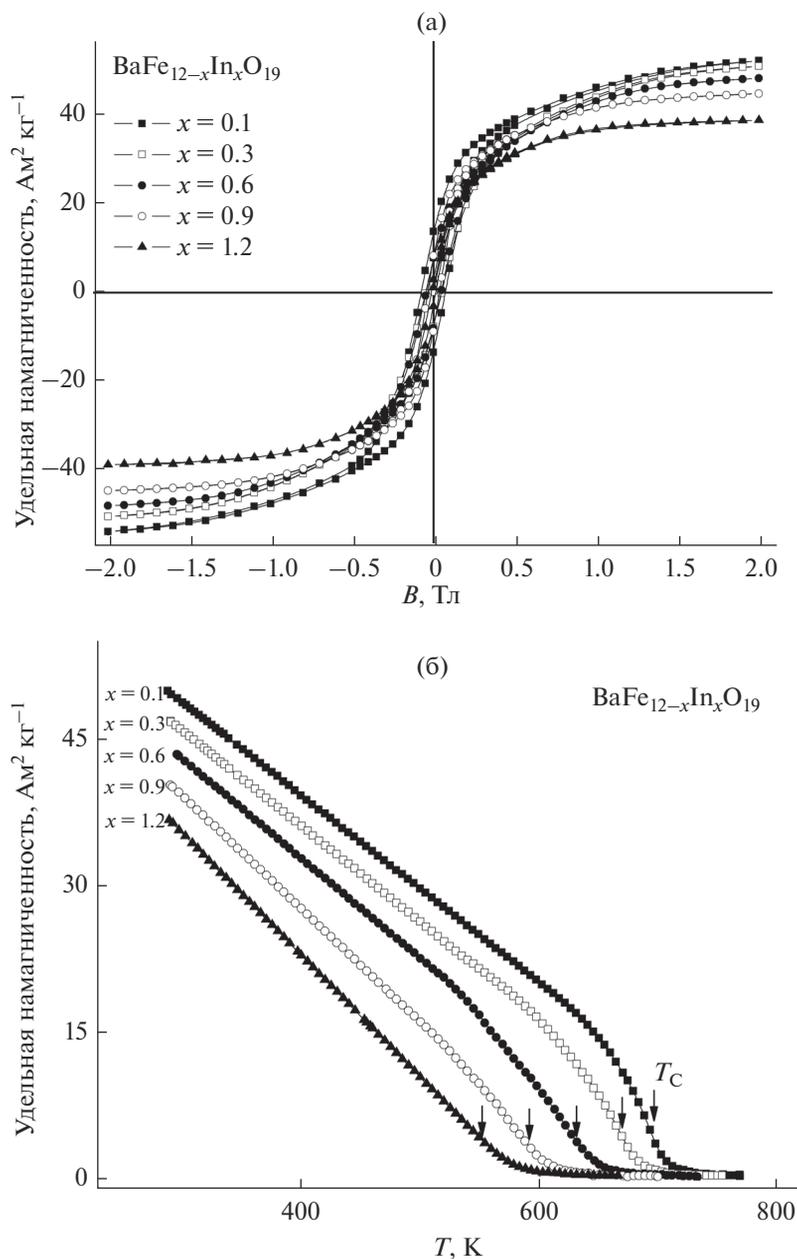


Рис. 3. Полевые (а) и температурные (б) зависимости удельной намагниченности образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ .

теристик с использованием вибрационного магнитометра “Cryogenic LTD” соответствует  $10^{-3} \text{ A m}^2$ , что свидетельствует о высокой чувствительности этого метода и полученных результатов.

Из рис. 4 видно, что магнитные параметры ферритов существенно изменяются: с ростом коэффициента замещения все значения магнитных параметров снижаются. Наибольшее изменение претерпевают значения коэрцитивной силы (на 81%) и остаточной намагниченности (на 77%), причем последняя зависимость имеет экстремум. Наиболее заметное уменьшение коэрцитивной силы наблюдается в интервалах изменения  $x$  от

0.1 до 0.3 (37%) и от 0.9 до 1.2 (70%), остаточной намагниченности – при варьировании  $x$  в тех же интервалах: от 0.1 до 0.3 (42.9%) и от 0.9 до 1.2 (64.6%).

Снижение коэрцитивной силы может быть обусловлено замещением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{In}^{3+}$  в бипирамиде  $2b$  и изменением симметрии внутрикристаллического поля бипирамиды ( $2b$ ) и октаэдров ( $4f2$ ) и ( $12k$ ), расположенного на границе шпинельного и гексагонального блоков. Такие изменения способны снизить асимметрию обменных взаимодействий  $\text{Fe}^{3+}(12k)\text{—O—Fe}^{3+}(2b)$  и

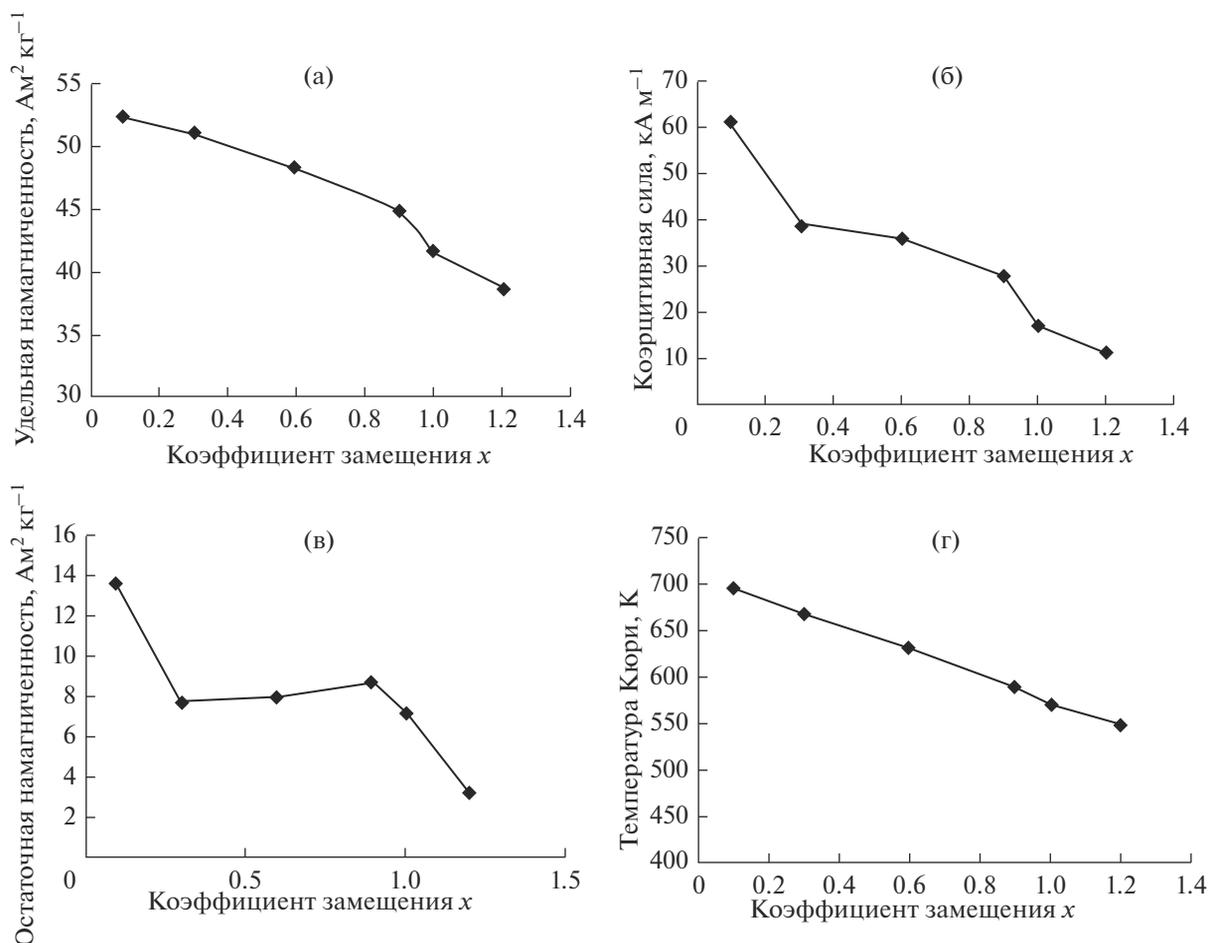


Рис. 4. Концентрационные зависимости основных магнитных параметров (удельная намагниченность, коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, температура Кюри) для образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ .

$\text{Fe}^{3+}(4f_2) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(2b)$ . Вышеуказанный механизм, вероятно, может проявляться при упорядоченной локализации ионов  $\text{In}^{3+}$ . Однако такое предположение не согласуется с линейным уменьшением температуры Кюри ферритов с ростом коэффициента  $x$  (рис. 4г). Подобное изменение  $T_C$  свойственно для статистического распределения ионов  $\text{In}^{3+}$  в кристаллической решетке ферритов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ . В этом случае ионы  $\text{In}^{3+}$  с равной вероятностью должны были бы занимать позиции со спиновыми моментами ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , параллельными и антипараллельными общему магнитному моменту феррита. Однако подобная линейная зависимость не наблюдается на графиках коэрцитивной силы или остаточной намагниченности. Более того, это предположение также противоречит существующим результатам нейтронографических [28] и мессбауэровских исследований [29]. Авторы этих исследований констатировали, что ионы  $\text{In}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , расположенные в позициях  $2b$  и  $4f_2$ . При этом характер локализации не уточнялся. Вместе с тем

для интерпретации наблюдаемых изменений магнитных свойств ферритов с ростом коэффициента замещения необходимо иметь достоверную информацию о характере распределения ионов  $\text{In}^{3+}$ , так как именно это определяет особенности обменного взаимодействия в ферритах с различным содержанием индия. Такие сведения могут быть получены методом мессбауэровской спектроскопии с учетом использования современных методов математической обработки спектров.

Для лучшего понимания природы обменных взаимодействий и визуализации положения замещения катионов железа в различном кислородном окружении на рис. 5 представлено схематическое изображение кристаллической структуры гексаферрита М-типа с указанием основных анионных координат.

На рис. 6 приведены мессбауэровские спектры исследованных ферритов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  при различных значениях коэффициента замещения  $x$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$ ), которые представляют собой суперпозицию шести и более секстетов, соответствующую

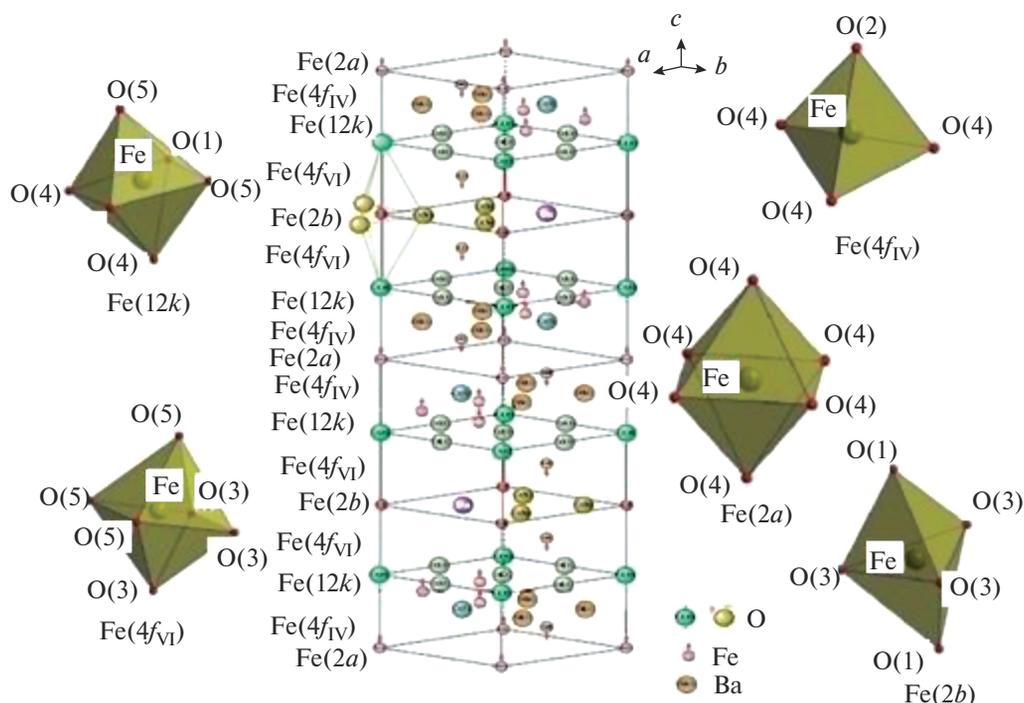


Рис. 5. Схематическое изображение кристаллической структуры гексаферрита М-типа с указанием основных анионных координаций.

щих ядрам ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в магнитонезэквивалентных положениях, параметры секстетов для таких положений приведены в табл. 1. Как видно из рис. 6 и табл. 1, параметры мессбауэровских спектров по отношению к спектру  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [30] изменяются уже при  $x = 0.1$ . В спектре феррита  $\text{BaFe}_{11.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{19}$  (рис. 6а) наблюдается дополнительный секстет С6. Кроме того, существенно снижается интегральная интенсивность линий секстетов С1 (подрешетка  $12k$ ) и С5 (подрешетка  $2b$ ). Квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг дополнительного секстета С6 имеют значения, близкие к параметрам секстета С1, соответствующего подрешетке  $12k$ . Это указывает на локализацию ионов  $\text{In}^{3+}$  в координационных полиэдрах, имеющих общие ионы кислорода с позицией  $12k$ .

Таковыми полиэдрами являются октаэдры  $2a$  и  $4f_2$ , тетраэдр  $4f_1$ , бипирамида  $2b$ . Уменьшение интенсивности секстета, соответствующего подрешетке  $2b$ , указывает на локализацию в ней ионов  $\text{In}^{3+}$ . Избирательное размещение ионов  $\text{In}^{3+}$  и уменьшение интенсивности секстета С1, а также меньшее значение магнитного поля на ядрах железа дополнительного секстета С6 указывают на обрыв обменной магнитной связи  $\text{Fe}(12k)\text{—O—Fe}(2b)$  и образование неэквивалентного положения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  подрешетки  $12k$  как  $12k'$ . Такая избирательность сохраняется в ферритах  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  с увеличением коэффициента замещения  $x$ . В част-

ности, при  $x = 0.3$  в спектре появляется дополнительный секстет С7, что сопровождается падением интегральной интенсивности секстета от ионов  $12k$  ( $S_{12k}$ ) и некоторым уменьшением таковой от ионов  $4f_2$  и  $2b$ . Можно полагать, что секстет С7, обусловленный обрывом связи  $\text{Fe}^{3+}(12k)\text{—O—Fe}^{3+}(4f_2)$ , является неэквивалентным положением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  позиции  $12k$ , обозначенной как  $12k''$ . Значительное уменьшение  $S_{12k}$  не может быть объяснено только обрывом обменных связей  $\text{Fe}^{3+}(12k)\text{—O—Fe}^{3+}(2b)$  и  $\text{Fe}^{3+}(12k)\text{—O—Fe}^{3+}(4f_2)$ . Следовательно, наряду с локализацией ионов  $\text{In}^{3+}$  в позициях  $2b$  и  $4f_2$  возможно их размещение в позициях  $12k$ . Такая локализация обеспечивает дальнейшее уменьшение остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, что наблюдается на зависимости этих параметров от коэффициента замещения  $x$  (рис. 4). Увеличение коэффициента замещения  $x$  до 0.6 приводит к появлению в мессбауэровском спектре феррита (рис. 6) еще одного дополнительного секстета С8 (неэквивалентное положение  $\text{Fe}^{3+}$  как  $12k'''$ ), что вызывает снижение интенсивности от подрешеток  $4f_2$ ,  $2b$  и  $12k$ . В то же время вхождение ионов  $\text{In}^{3+}$  в позиции  $4f_2$ ,  $2b$  и  $12k$  приводит к ослаблению межподрешеточного обменного взаимодействия между ионами позиций  $4f_1$  и  $4f_2$ , с одной стороны, и  $2b$ ,  $2a$  и  $12k$  — с другой. Это приводит к изменению ориентации магнитного момента феррита, что

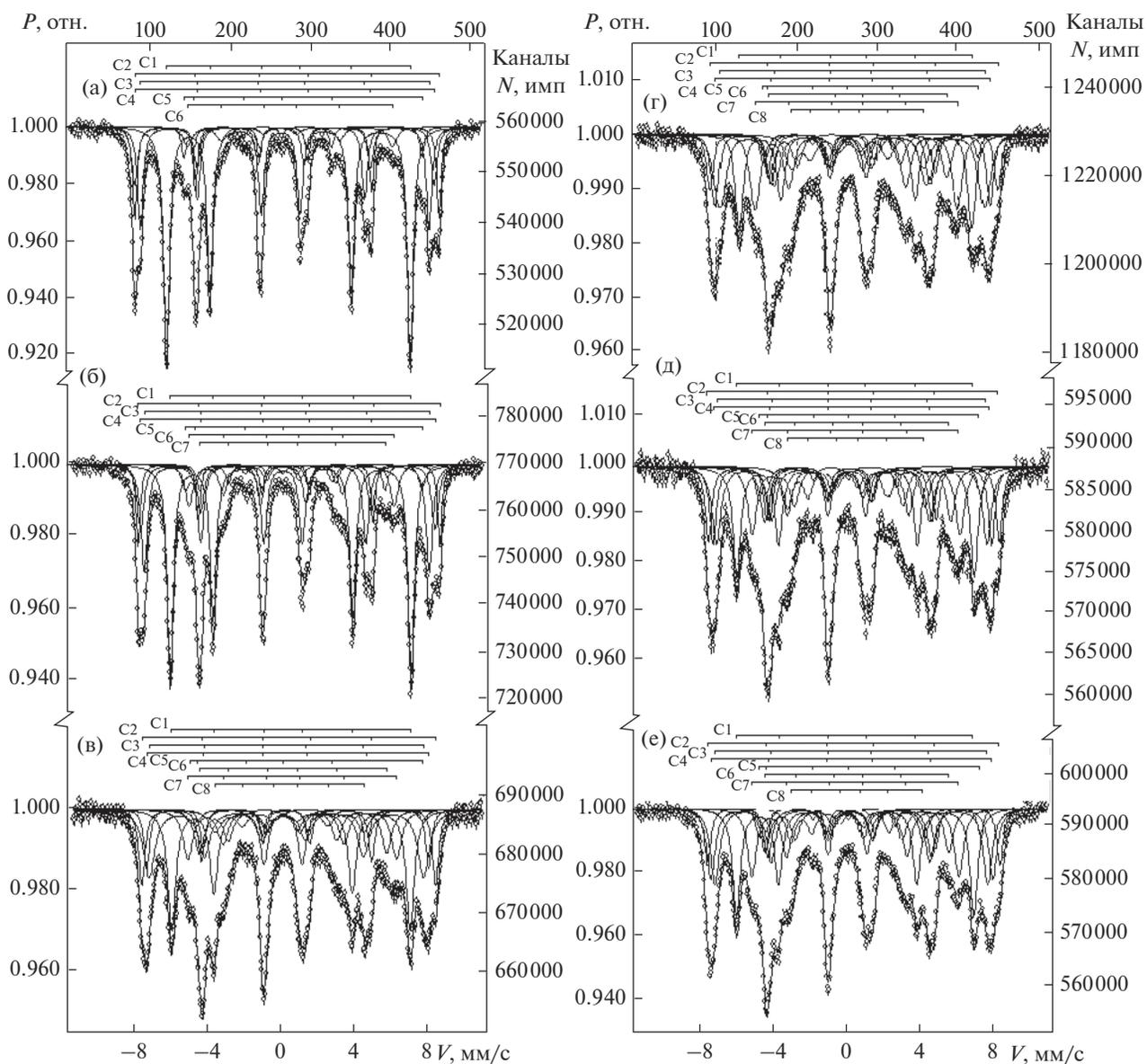


Рис. 6. Мессбауэровские спектры  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ : а –  $x = 0.1$ ; б –  $x = 0.3$ ; в –  $x = 0.6$ ; г –  $x = 0.9$ ; д –  $x = 1.0$ ; е –  $x = 1.2$ .

видно по отклонению угла  $\theta$  между магнитным моментом феррита и вектором  $\gamma$ -излучения от  $55.2^\circ$  при  $x = 0.3$  до  $51.8^\circ$  при  $x = 0.6$ , т.е. появлению угловой магнитной структуры. Увеличение коэффициента замещения  $x$  до 0.9 приводит к дальнейшему снижению магнитных параметров и уменьшению интегральной интенсивности от ионов позиций  $4f_2$ ,  $2b$  и  $12k$ . При этом, исходя из почти монотонного уменьшения удельной намагниченности, можно считать распределение ионов в диапазоне  $x = 0.3$ –0.9 равномерным.

Резкое изменение магнитных параметров наблюдается в диапазоне  $x = 0.9$ –1.2. Намагниченность в этом интервале резко уменьшается на  $6 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ , остаточная намагниченность – на

$5.6 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ , а коэрцитивная сила – на  $16.9 \text{ кА/м}$ . Этот факт невозможно объяснить замещением ионов Fe ионами индия, поскольку в мессбауэровских спектрах при  $x = 1.0$  и 1.2 не отмечается снижения интегральных интенсивностей как от позиций  $12k$ ,  $2b$ , так и от  $2a$ . Учитывая, что намагниченность насыщения феррита при замещении в интервале  $1.2 \leq x \leq 0.3$  уменьшается на  $12 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ , а остаточная намагниченность ферритов снижается по сравнению с ферритом со значением  $x = 0.9$  почти в 3 раза и коэрцитивная сила почти в 2.5 раза, можно утверждать, что такое несоответствие магнитных и мессбауэровских параметров объяснимо лишь неколлинеарностью магнитных моментов от неэквивалентных положений ионов

Таблица 1. Результаты мессбауэровских исследований  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ 

Образец $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$	Компонент спектра	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Магнитные поля $H_{\text{эф}}$ , кЭ	Площади компонен- тов $S$ , %	Ширина линии $\Gamma$ , мм/с	Угол $\theta$ , град
$x = 0.1$	C1-12k ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.36	0.42	412	46.1	0.39	55.1
	C2-4f <sub>2</sub> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.39	0.19	514	16.0	0.32	
	C3-4f <sub>1</sub> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0.27	0.20	488	20.4	0.38	
	C4-2a ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.34	0.01	505	7.3	0.31	
	C5-2b ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>V</sub>	0.26	2.18	402	4.5	0.31	
	C6-12k' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.39	0.53	346	5.7	0.58	
$x = 0.3$	C1-12k ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.35	0.41	406	38.9	0.41	55.2
	C2-4f <sub>2</sub> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.38	0.179	507	13.0	0.31	
	C3-4f <sub>1</sub> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0.26	0.19	479	20.1	0.40	
	C4-2a ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.35	0.09	494	9.1	0.36	
	C5-2b ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>V</sub>	0.21	2.17	398	4.3	0.41	
	C6-12k' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.37	0.48	345	9.7	0.54	
	C7-12k'' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.37	0.54	313	4.9	0.46	
$x = 0.6$	C1-12k ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.35	0.42	403	24.1	0.54	51.8
	C2-4f <sub>2</sub> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.40	0.12	497	12.7	0.45	
	C3-4f <sub>1</sub> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0.28	0.15	463	17.5	0.77	
	C4-2a ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.32	0.14	475	10.2	0.44	
	C5-2b ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>V</sub>	0.29	2.15	364	3.8	0.50	
	C6-12k' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.41	0.52	314	9.8	0.64	
	C7-12k'' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.39	0.43	353	14.3	0.72	
	C8-12k''' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.38	0.32	245	7.6	0.78	
$x = 0.9$	C1-12k ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.34	0.41	389	17.8	0.54	52.1
	C2-4f <sub>2</sub> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.38	0.14	480	10.1	0.49	
	C3-4f <sub>1</sub> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0.32	0.09	443	21.3	0.77	
	C4-2a ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.33	0.08	459	10.0	0.45	
	C5-2b ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>V</sub>	0.25	2.16	361	3.3	0.38	
	C6-12k' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.42	0.48	296	10.5	0.66	
	C7-12k'' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.33	0.49	339	17.3	0.66	
	C8-12k''' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.44	0.46	220	9.7	0.77	
$x = 1.0$	C1-12k ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.34	0.41	397	18.3	0.50	52.8
	C2-4f <sub>2</sub> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.39	0.12	487	10.7	0.40	
	C3-4f <sub>1</sub> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0.32	0.05	453	18.5	0.68	
	C4-2a ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.33	0.09	467	12.2	0.41	
	C5-2b ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>V</sub>	0.28	2.02	371	3.8	0.39	
	C6-12k' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.41	0.52	310	11.3	0.58	
	C7-12k'' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.37	0.42	347	14.6	0.62	
	C8-12k''' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.32	0.35	231	10.6	0.77	

Таблица 1. Окончание

Образец BaFe <sub>12-x</sub> In <sub>x</sub> O <sub>19</sub>	Компонент спектра	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Магнитные поля $H_{эф}$ , кЭ	Площади компонен- тов $S$ , %	Ширина линии $\Gamma$ , мм/с	Угол $\theta$ , град
$x = 1.2$	C1-12k (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0.34	0.41	399	19.5	0.51	53.1
	C2-4f <sub>2</sub> (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0.40	0.15	492	8.8	0.40	
	C3-4f <sub>1</sub> (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0.31	0.07	459	21.3	0.71	
	C4-2a (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0.33	0.12	473	11.4	0.49	
	C5-2b (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>V</sub>	0.27	2.16	370	3.7	0.42	
	C6-12k' (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0.43	0.47	306	8.3	0.62	
	C7-12k'' (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0.34	0.48	347	19.0	0.72	
	C8-12k''' (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0.49	0.37	223	8.0	0.77	

позиции 12k. Такое возможно в результате ослабления основных межподрешеточных связей Fe<sup>3+</sup>(4f<sub>2</sub>)–O–Fe<sup>3+</sup>(2b) и Fe<sup>3+</sup>(4f<sub>2</sub>)–O–Fe<sup>3+</sup>(12k), что приводит к формированию неколлинеарной магнитной структуры. Это также согласуется с изменением упругих констант кристаллической решетки. Известно, что свойства упругости и колебательные спектры атомов определяются характером обменных взаимодействий Fe–O–Fe, энергия которых зависит от относительной ориентации спинов взаимодействующих ионов Fe<sup>3+</sup> [31]. В свою очередь, ионы Fe<sup>3+</sup> подрешетки 2b имеют 6 обменных связей с ионами Fe<sup>3+</sup>, расположенными в подрешетке 4f<sub>2</sub>. При частичном разрыве таких связей вследствие локализации ионов In<sup>3+</sup> в этой подрешетке ослабляется ориентирующее влияние магнитных моментов ионов Fe<sup>3+</sup>, локализованных в пятикратных координациях, на спиновую структуру, что способствует разориентации спиновых моментов ионов Fe<sup>3+</sup> в других подрешетках и в первую очередь ионов с оборванными связями, производными от 12k. В результате антипараллельной ориентации формируется хаотичная угловая структура, определяемая местом локализации ионов In<sup>3+</sup>. Учитывая, что позиция 12k имеет кристаллическое поле, ориентированное под углом 71° к оси c, и может давать отрицательный вклад в константу анизотропии, определяющий вклад в трансформацию магнитной структуры индийзамещенного гексагонального гексаферрита бария вносит подрешетка 12k с ее производными. Изменение неколлинеарности магнитных моментов в диапазоне  $x = 0.6–1.2$  отражается и на угле  $\theta$ , который изменяется с 51.8° до 53.1°. Таким образом, разрыв определяющих связей ионов Fe<sup>3+</sup> с ионами, расположенными в позициях 2b, 4f<sub>2</sub> и 12k, способствует формированию неколлинеарной магнитной структуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показывают, что существенные изменения магнитных свойств (удельная намагниченность, коэрцитивная сила) феррита BaFe<sub>12-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>19</sub> вызваны неупорядоченным распределением ионов In<sup>3+</sup> в подрешетках 2b, 4f<sub>2</sub> и 12k. Высокая чувствительность магнитных свойств этих ферритов к коэффициенту замещения  $x$  объясняется разрывом основных обменных связей Fe(12k)–O–Fe(2b), Fe(2b)–O–Fe(4f<sub>2</sub>) и Fe(12k)–O–Fe(4f<sub>2</sub>). В результате нарушения определенного количества таких связей вместо параллельной или антипараллельной ориентации спиновых моментов в структуре феррита формируется неупорядоченная угловая магнитная структура. Формирование таких структур начинается при значениях  $x \geq 0.6$  и обеспечивает уменьшение коэрцитивной силы в 3.3 раза и намагниченности насыщения в 1.3 раза. Такое изменение магнитных свойств гексагональных ферритов дает возможность использовать их в устройствах микроволновой техники.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ketsko V.A., Beresnev E.N., Kop'eva M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 3. P. 427. [Кецко В.А., Береснев Э.Н., Копьева М.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 51. № 3. С. 476.]
2. Nipan G.D., Ketsko V.A., Stognij A.I. et al. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 4. P. 429. [Нипан Г.Д., Кецко В.А., Стогний А.И. и др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 490.]
3. Stognij A.I., Trukhanov A.V., Ketsko V.A. et al. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 2. P. 204. [Стогний А.И., Труханов А.В., Кецко В.А. и др. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 2. С. 247.]
4. Trukhanova A.V., Stognij A.I., Novitskii N.N. et al. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 9. P. 1025. [Труханова А.В., Стогний А.И., Новицкий Н.Н. и др. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 9. С. 1128.]

5. *Trukhanov A.V., Stognij A.I., Trukhanov S.V. et al.* // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 3. P. 498. [Труханов А.В., Стогний А.И., Труханов С.В. и др. // Кристаллография 2013. Т. 58. № 3. С. 490.]
6. *Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al.* // JETP. 2016. V. 123. № 3. P. 461. [Труханов С.В., Труханов А.В., Панина Л.В. и др. // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. № 2(8). С. 536.]
7. *Smirnova M.N., Geras'kin A.A., Stognii A.I. et al.* // Inorg. Mater. 2014. V. 59. № 7. P. 778. [Смирнова М.Н., Гераськин А.А., Стогний А.И. и др. // Журн. неорганич. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 993.]
8. *Trukhanov A.V., Trukhanov S.V., Kostishin V.G. et al.* // Phys. Solid. State. 2017. V. 59. № 4. P. 737. [Труханов А.В., Труханов С.В., Костишин В.Г. и др. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 721.]
9. *Turchenko V.A., Trukhanov A.V., Bobrikov I.A. et al.* // Crystallogr. Rep. 2015. V. 60. № 5. P. 629. [Труханов А.В., Турченко В.А., Бобриков И.А. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 693.]
10. *Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Turchenko V.A. et al.* // JMMM. 2016. 417. P. 130.
11. *Kojima H.* // Ferromagnetic Materials / Ed. Wohlfahrt E.P. Amsterdam: North-Holland, 1982. V. 3. P. 305.
12. *Adelskold V.* // Avk. Miner. A. 1938. V. 1. P. 12.
13. *Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Kostishyn V.G. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 9010.
14. *Trukhanov A.V., Panina L.V., Trukhanov S.V. et al.* // Chin. Phys., B. 2016. V. 25. P. 016102-6.
15. *Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 615. P. 1043.
16. *Trukhanov A.V., Trukhanov S.V., Panina L.V. et al.* // Ceram. Intern. 2017. V. 43. P. 5635.
17. *Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Kostishin V.G. et al.* // JETP Lett. 2016. V. 103. P. 100.
18. *Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Kostishyn V.G. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 442. P. 300.
19. *Trukhanov A.V., Trukhanov S.V., Panina L.V. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 426. P. 487.
20. *Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Turchenko V.A. et al.* // Ceram. Intern. 2018. V. 44. P. 290.
21. *Gutfleisch O., Willard M.A., Brück E. et al.* // Adv. Mater. 2011. V. 3. P. 821.
22. *Pullar R.C.* // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. P. 1191.
23. *Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Синявский В.И.* Магнитная микроструктура ферритов. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1978.
24. *Tan G., Chen X.* // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 327. P. 87.
25. *Erenstein W., Mathur N.D., Scott J.F.* // Nature. 2006. V. 442. P. 759.
26. *Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Грошев Е.Г.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1992. Т. 56. № 7. С. 124.
27. *Kostishin V.G., Chitanov D.N., Nalagin A.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. T. 61. № 3. С. 279. doi 10.1134/S0036023616030116 [Костишин В.Г., Андреев В.Г., Читанов Д.Н. и др. // Журн. неорганич. химии. 2016. Т. 61. № 3. С. 294.]
28. *Намталишвили М.И., Алешко-Ожевский О.П., Ямзик И.И.* // Физ. тверд. тела. 1971. Т. 9. № 10.
29. *Башкиров Ш.Ш., Ефимова Н.Н., Либерман А.Б. и др.* // Укр. физ. журн. 1974. Т. 19. № 12. С. 1949.
30. *Шипко М.Н., Костишин В.Г., Коровушкин В.В. и др.* // XIII Междунар. конф. "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов". Курск, 2016. Т. 2. С. 24.
31. *Игнатченко В.А., Кузьмин Е.В.* // ФММ. 1966. Т. 22. № 4. С. 623.