

09,08

Кристаллическая структура, магнитные свойства и спектры рамановского рассеяния света твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

© А.В. Труханов^{1,2}, Н.Т. Данг³, С.В. Труханов¹, С.Г. Джабаров^{4,5}, И.С. Казакевич¹,
А.И. Маммадов⁵, Р.З. Мехдиева⁵, В.А. Турченко⁶, Р.Е. Гусейнов⁵

¹ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
Москва, Россия

³ Institute of Research and Development, Duy Tan University,
Da Nang, Vietnam

⁴ Bayerisches Geoinstitute, University Bayreuth,
Bayreuth, Germany

⁵ Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

⁶ Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Россия

E-mail: truhanov86@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2015 г.)

Проведены исследования кристаллической структуры твердых растворов гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1 - 1.2$) методом рентгеновской дифракции. Установлено, что при нормальных условиях образцы характеризуются пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$. Отмечено, что диамагнитное замещение Fe^{3+} ионами Al^{3+} ведет к снижению параметров элементарной ячейки, что обусловлено меньшим радиусом ионов алюминия. Исследованы полевые зависимости удельного магнитного момента в диапазоне полей $\pm 2\text{Т}$ при 5 и 300 К методом вибрационной магнитометрии. Установлено, что с ростом концентрации диамагнитных ионов величина удельного магнитного момента снижается с 49.6 emu/g ($x = 0.1$) до 32 emu/g ($x = 1.2$). Микроструктура исследована методом растровой электронной микроскопии. Представлены спектры рамановского рассеяния в диапазоне 200–800 cm^{-1} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ „МИСиС“ среди ведущих мировых научно-образовательных центров (№ К4-2015-040), также авторы благодарят за финансовую поддержку „Исламский банк развития“.

1. Введение

Интерес к исследованию бариевых ферритов с гексагональной структурой ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) и твердых растворов на их основе, допированных различными концентрациями ионов (Co, Sc, Ti, Nb и др.) [1,2], обусловлен их высокими функциональными характеристиками. Превосходная химическая стабильность и коррозионная стойкость [3] делают их экологически безопасными и годными к применению практически без ограничений во времени. Сочетание высокой коэрцитивной силы ($H_c \sim 160-55 \text{ kA/m}$) [4-6] с достаточно высокой остаточной индукцией позволяет получать магниты с удовлетворительной удельной магнитной энергией, низкая электропроводность ($\rho \sim 108 \Omega \cdot \text{cm}$) позволяет применять ферритовые магниты при наличии высокочастотных магнитных полей. Впервые бариевый гексаферрит, изоморфный магнетопломбиту $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, был получен фирмой Philips [7] еще в 1950-х годах. В настоящее время данные материалы получили практическое применение в устройствах магнитной записи информации [8,9], электрических двигателях [10], а также

в дециметровой и сантиметровой областях поглощения электромагнитного излучения [11,12], что обеспечивает электромагнитную совместимость устройств микроэлектроники и радиоаппаратуры. К несомненным преимуществам бариевых гексаферритов относятся также сильная кристаллическая и магнитная анизотропия и высокие значения температуры фазового перехода ферримагнетик–парамагнетик: вследствие сильного подрешеточного обмена в соединении формируется коллинеарное ферримагнитное упорядочение с температурой Кюри $\sim 740 \text{ К}$ [13]. Изменение числа магнитных связей ионов железа, например, при введении диамагнитных ионов Al, Co, Sc и др. позволяет управлять функциональными свойствами ферритов, в частности их магнитной анизотропией [14,15].

Все перечисленные выше особенности бариевых ферритов несомненно интересны как с научной, так и с практической точки зрения, однако относительно недавно выявленная особенность данных материалов позволяет рассматривать их как перспективные мультиферройки [16,17]. В зависимости от химического состава и температуры образующиеся твердые растворы могут

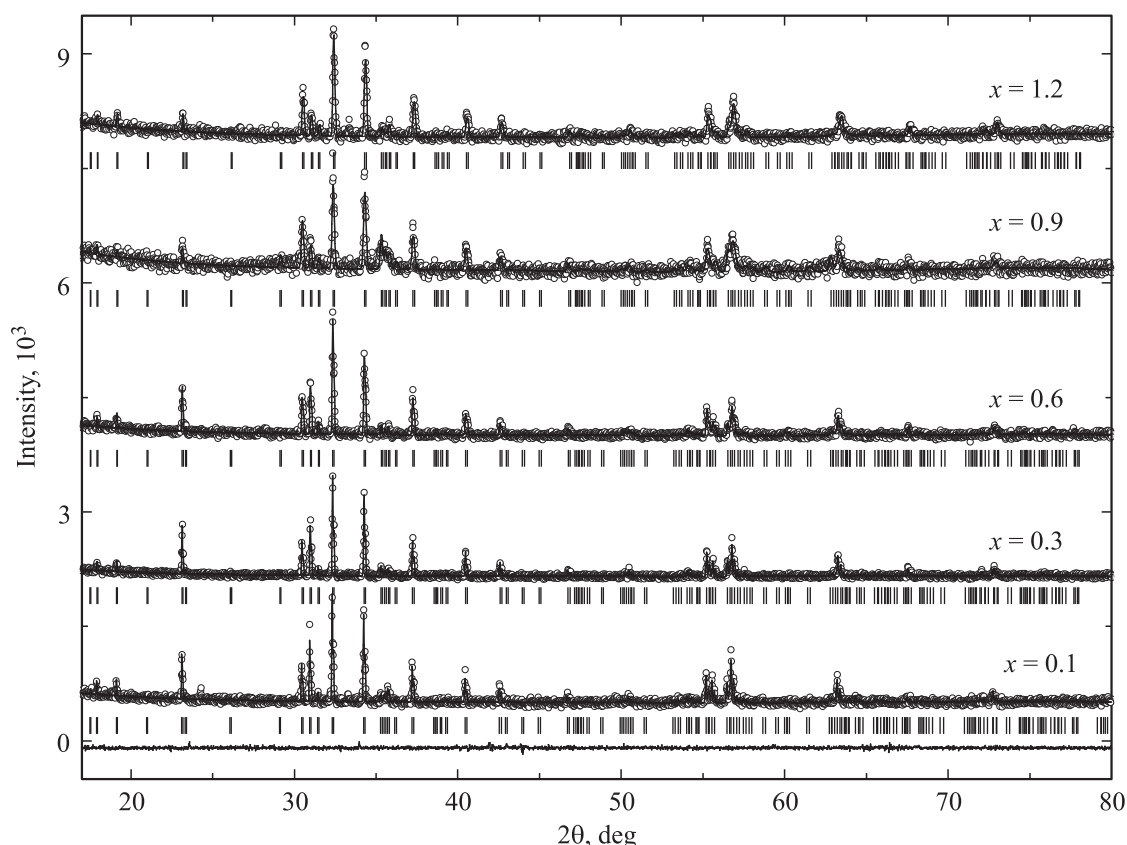
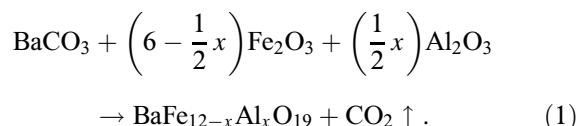


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ и 1.2).

обнаруживать коллинеарное ферромагнитное упорядочение вместе со значительной сегнетоэлектрической поляризацией в области комнатных температур, как, например, в $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Однако, на наш взгляд, исследование связи распределения диамагнитных ионов в кристаллографических позициях твердых растворов бариевых ферритов с их магнитными свойствами было проведено в недостаточном объеме.

2. Описание эксперимента

Поликристаллические образцы $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ и 1.2) были получены из оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 марки ЧДА и карбоната BaCO_3 , взятых в соответствующих пропорциях:



Исходные составы подвергались синтезирующему обжигу на воздухе при 1473 К (6 h), а затем спекались при 1573 К (6 h). После спекания образцы медленно охлаждались (~ 100 К/h).

Рентгеновская дифракция образцов проведена на D8 Advance — порошковом дифрактометре (Bruker) со сле-

дующими параметрами: 40 kV, 40 mA, $\text{Cu } K\alpha$ -излучение ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Обработка рентгеновских дифракционных данных осуществлялась с помощью программы FullProf [18].

Спектры рамановского рассеяния света измерялись на спектрометре LabRam (NeHe-лазер с длиной волны 632 nm, конфокальная щель $110 \mu\text{m}$, $\times 50$ объектив). Полевые зависимости удельной намагниченности образцов были измерены методом вибрационной магнитометрии с помощью универсальной измерительной системы „Helium Free Liquid“ при температуре 300 К во внешних магнитных полях ± 2 Т.

3. Результаты и их обсуждение

Спектры рентгеновской дифракции $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, полученные при различных концентрациях Al при комнатной температуре, представлены на рис. 1. При нормальных условиях дифракционные спектры соответствуют гексагональной кристаллической структуре с пространственным типом симметрии $P6_3/mmc$, что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее [19].

Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки приведены на рис. 2. С увеличением содержания ионов алюминия наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки. Такое поведение объяс-

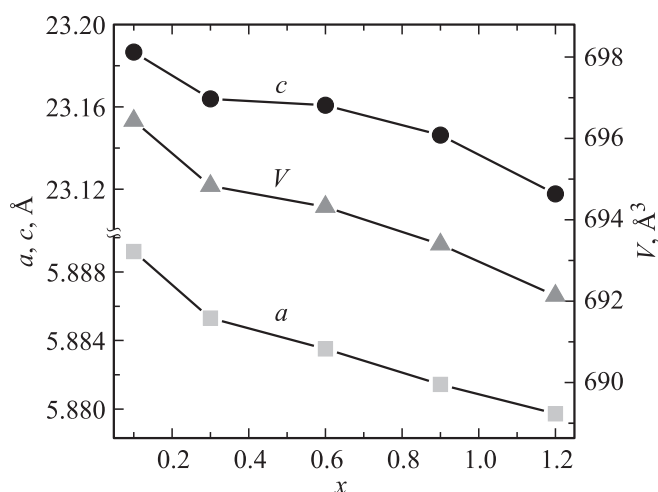


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров a , c и объема V элементарной ячейки твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ и 1.2).

няется замещением ионов Fe^{3+} с большим радиусом ($r = 0.645 \text{ \AA}$) ионами Al^{3+} , радиус которых меньше ($r = 0.535 \text{ \AA}$) [18].

На рис. 3 представлены изображения микроструктуры исследуемых составов, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). Образцы представляют собой плотноупакованную поликристаллическую керамику (плотность выше 95%). Средний размер кристаллитов составляет до 200 нм. Разброс размеров зерен незначителен.

На рис. 4 представлены полевые зависимости удельного магнитного момента твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ и 1.2), измеренные методом вибрационной магнитометрии при 5 и 300 К. Из предыдущих работ известно, что магнитный фазовый переход из ферримагнитного в парамагнитное состояние для данных составов зафиксирован в диапазоне температур 705–670 К [19], в то время как температура Кюри для незамещенного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ составляет 740 К. Увеличение концентрации ионов алюминия ведет к снижению удельного магнитного момента с 49.6 emu/g ($x = 0.1$) до 32 emu/g ($x = 1.2$) при комнатной температуре. Это обусловлено ослаблением обменных взаимодействий в дальнем порядке за счет фрустрации магнитной структуры при диамагнитном замещении. Практически для всех составов наблюдаются выход на насыщение во внешних магнитных полях до 0.2 Т и прямоугольная петля

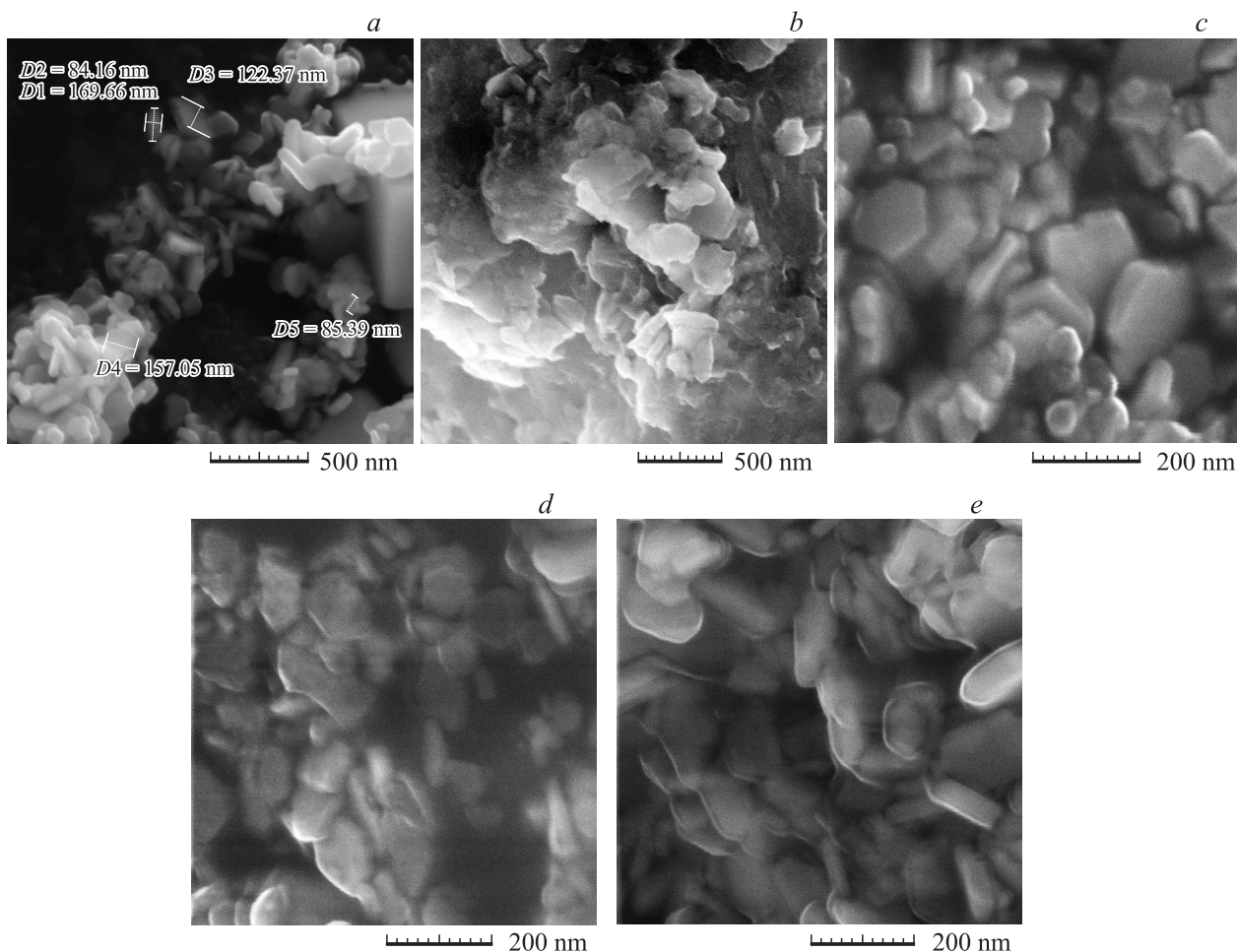


Рис. 3. РЭМ-изображения микроструктуры твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$. $x = 0.1$ (a), 0.3 (b), 0.6 (c), 0.9 (d) и 1.2 (e).

Значение колебательной моды и рассчитанные коэффициенты линейной сжимаемости изгибающей колебательной моды $k_\nu = -(1/\nu_0)(d\nu/dx)_{T,P}$

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8
$x = 0.1$	289.11	337.19	413.56	469.42	525.34	617.65	684.24	717.54
$x = 0.3$	288.77	339.23	416.41	471.85	528.15	621.33	687.47	721.31
$x = 0.6$	289.27	340.11	416.98	472.44	529.12	621.64	688.26	721.96
$x = 0.9$	289.61	340.88	417.29	472.83	529.69	621.78	688.75	722.52
$x = 1.2$	292.32	343.26	423.06	482.19	533.23	629.11	694.53	727.35
k_ν	0.00908	0.01363	0.01816	0.02086	0.01141	0.01383	0.01092	0.01034

гистерезиса. Большие значения удельного магнитного момента, полученные при температуре 5 К, обусловлены снижением вклада тепловых флуктуаций.

Спектры рамановского рассеяния света $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, измеренные при комнатной температуре, показаны на рис. 5. В диапазоне $200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ для $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ присутствуют восемь пиков при значениях $\nu \sim 289, 337, 413, 469, 525, 617, 684$ и 717 cm^{-1} , что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее [20]. Моды $\nu \sim 289$ и 337 cm^{-1} связаны с колебаниями O-Fe-O . Частота $\nu \sim 413\text{ cm}^{-1}$ связана с колебаниями октаэдров $\text{Fe}(5)/\text{Al}(5)\text{O}_6$, $\nu \sim 469$ и 525 cm^{-1} — с колебаниями октаэдров $\text{Fe}(1)/\text{Al}(1)\text{O}_6$

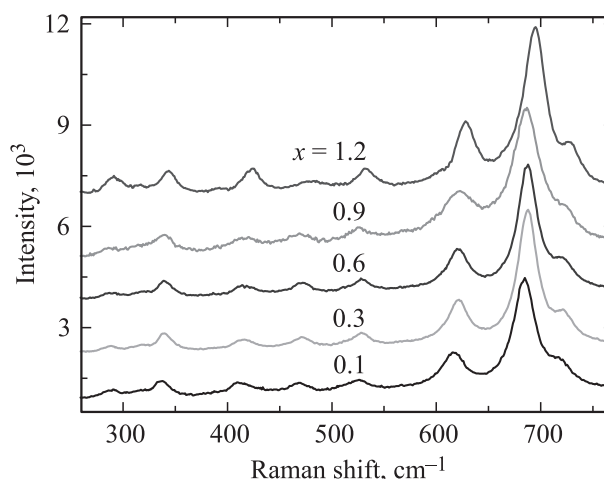


Рис. 5. Спектры рамановского рассеяния света в твердых растворах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ и 1.2).

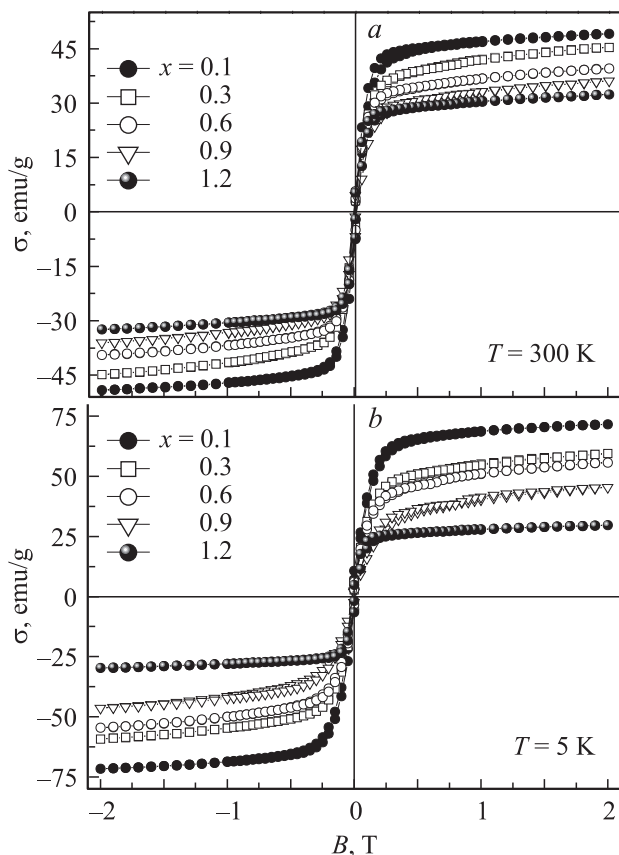


Рис. 4. Полевые зависимости удельного магнитного момента твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ и 1.2). T, K : $a - 300, b - 5$.

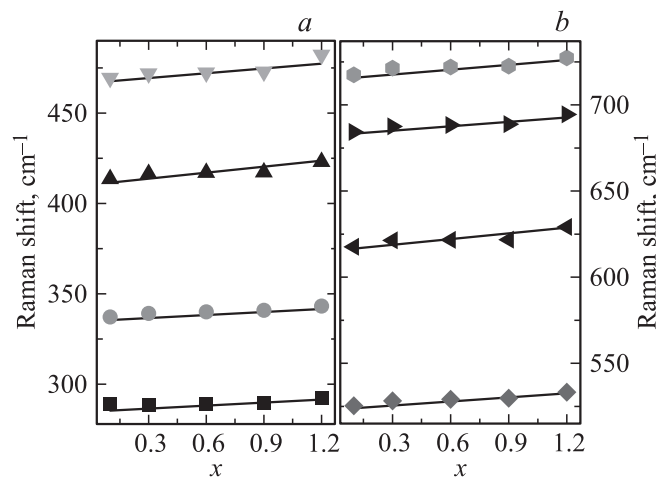


Рис. 6. Концентрационные зависимости частот изгибающей (a) и симметричной растягивающей (b) колебательных мод в твердых растворах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ и 1.2) и их линейная интерполяция.

и $\text{Fe}(5)/\text{Al}(5)\text{O}_6$, $\nu \sim 617\text{ cm}^{-1}$ — с колебаниями октаэдров $\text{Fe}(1)/\text{Al}(1)\text{O}_6$, $\text{Fe}(4)/\text{Al}(4)\text{O}_6$ и $\text{Fe}(5)/\text{Al}(5)\text{O}_6$, $\nu \sim 684\text{ cm}^{-1}$ — с колебаниями бипирамидальных анионных подрешеток $\text{Fe}(2)/\text{Al}(2)\text{O}_5$, $\nu \sim 717\text{ cm}^{-1}$ — с колебаниями тетраэдрических анионных подрешеток

Fe(3)/Al(3)O₄. Вклад от диамагнитных ионов Al³⁺ приводит к отличию полученных спектров рамановского рассеяния от спектра незамещенного гексагонального феррита [20].

Как видно из спектров, с увеличением количества Al происходит смещение мод вдоль оси *x* (рис. 6). Для составов с *x* = 0.3 – 1.2 также можно наблюдать эти моды.

Рассчитанные коэффициенты линейной сжимаемости изгибающей колебательной моды $k_v = -(1/\nu_0)(d\nu/dx)_{T,P}$ представлены в таблице.

4. Заключение

Проведены исследования кристаллической структуры твердых растворов гексагональных ферритов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (*x* = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9 и 1.2). Установлено, что все исследуемые образцы описываются пространственной группой *R*6₃/*m*mc. Уменьшение основных параметров элементарной ячейки в ряду твердых растворов с увеличением степени диамагнитного замещения ионами алюминия от *x* = 0.1 до 1.2 (параметр *a* уменьшается от 5.889 до 5.879 Å, параметр *c* — от 23.18 до 23.11 Å, объем элементарной ячейки снижается от 696.43 до 692.13 Å³) обусловлено различием ионных радиусов Fe³⁺ (*r* = 0.645 Å) и Al³⁺ (*r* = 0.535 Å). Все исследованные образцы представляют собой плотноупакованную поликристаллическую керамику (плотность выше 95%). Средний размер кристаллитов составляет до 200 nm. Увеличение концентрации ионов алюминия ведет к снижению температуры магнитного фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик от 705 К (для *x* = 0.1) до 670 К (для *x* = 1.2) и снижению удельного магнитного момента с 49.6 emu/g (*x* = 0.1) до 32 emu/g (*x* = 1.2) при комнатной температуре. Это обусловлено ослаблением обменных взаимодействий в дальнем порядке за счет фрустрации магнитной структуры при диамагнитном замещении. В спектрах рамановского рассеяния отмечены восемь пиков, дано их объяснение. Представлены значения диамагнитного смещения для образцов различных концентраций. Рассчитаны значения коэффициентов линейной сжимаемости изгибающей колебательной моды $k_v = -(1/\nu_0)(d\nu/dx)_{T,P}$.

Список литературы

- [1] С. Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Мир, М. (1976). Т. 2. 504 с.
- [2] C. Robert. Pullar Progr. Mater. Sci. **57**, 1191 (2012).
- [3] X. Liu, J. Wang, L.M. Gan, S.C. Ng, J. Ding. J. Magn. Magn. Mater. **184**, 344 (1998).
- [4] Дж.В. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968). 328 с.
- [5] S. Castro, M. Gayoso, J. Rivas, J.M. Greneche, J. Mira, C. Rodriguez. J. Magn. Magn. Mater. **152**, 61 (1996).

- [6] M.H. Makled, T. Matsui, H. Tsuda, H. Mabuchi, M.K. El-Mansy, K. Morii. J. Mater. Proc. Technol. **160**, 2, 229 (2005).
- [7] J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter, G.W. van Oosterhout. Philips Tech. Rev. **13**, 194 (1952).
- [8] M. Matsuoka, M. Naoe, Y. Hoshi. J. Appl. Phys. **57**, 4040 (1985).
- [9] A. Morisako, M. Matsumoto, M. Naoe. IEEE Trans. Magn. **22**, 1146 (1986).
- [10] E. Richter, T.J.E. Miller, T.W. Neumann, T.L. Hudson. IEEE Trans. Ind. Appl. **21**, 644 (1985).
- [11] S.B. Narang, I.S. Hudiara. J. Ceram. Proc. Res. **7**, 2, 113 (2006).
- [12] A. Kumar, V. Agarwala. D. Singh. Progr. Electromagn. Res. M **29**, 223 (2013).
- [13] T. Tsutaoka, N. Koga. J. Magn. Magn. Mater. **325**, 36 (2013).
- [14] V.N. Dhage, M.L. Mane, A.P. Keche, C.T. Birajdar, K.M. Jadhav. Physica B **406**, 4, 789 (2011).
- [15] D. Chen, Y. Liu, Y. Li, K. Yang, H. Zhang. J. Magn. Magn. Mater. **337–338**, 65 (2013).
- [16] T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez. Phys. Rev. Lett. **94**, 137 201 (2005).
- [17] Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura. Phys. Rev. Lett. **105**, 257 201 (2010).
- [18] J. Rodriguez-Carvajal. Physica B **192**, 55 (1993).
- [19] В.А. Турченко, А.В. Труханов, И.А. Бобриков, С.В. Труханов, А.М. Балагуров. Кристаллография **60**, 3, 400 (2015).
- [20] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).