

06,05

Мультиферроидные свойства и структурные особенности Al-замещенных гексаферритов бария M-типа

© А.В. Труханов^{1,2}, С.В. Труханов^{1,2}, В.Г. Костишин¹, Л.В. Панина¹, М.М. Салем¹,
И.С. Казакевич², В.А. Турченко^{3,4}, В.В. Кочервинский⁵, Д.А. Кривченя²

¹ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
Москва, Россия

² НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
Минск, Беларусь

³ Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Россия

⁴ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
Донецк, Украина

⁵ Филиал Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова,
Москва, Россия

E-mail: truhanov86@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 августа 2016 г.)

Выполнены прецизионные исследования кристаллической и магнитной структуры замещенных гексаферритов бария M-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) методом порошковой дифракции нейтронов в интервале температур 300–730 К. Исследованы электрическая поляризация и намагниченность, а также магнитоэлектрический эффект рассматриваемых составов в электрическом (до 110 кВ/м) и магнитном (до 14 Т) полях при комнатной температуре. Установлено сохранение коллинеарной ферримагнитной структуры с замещением. Обнаружено наличие спонтанной поляризации и сильной взаимосвязи диэлектрической и магнитной подсистем при комнатной температуре. Величина магнитоэлектрического эффекта составляет в среднем около 5%, несколько увеличиваясь с ростом концентрации катионов алюминия. Прецизионные структурные исследования позволили установить причину и механизм возникновения спонтанной поляризации в замещенных гексаферритах бария M-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 1.2$) с коллинеарной ферримагнитной структурой.

Работа выполнена при софинансировании Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ „МИСиС“ среди ведущих мировых научно-образовательных центров (№ К4-2015-040 и К3-2016-019) и при поддержке грантов БРФФИ (№ Ф15Д-003) и ОИЯИ (№ 04-4-1121-2015/2017). Л.В. Панина благодарит правительство РФ за поддержку в рамках государственного заказа по организации научной работы.

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44274.328

1. Введение

До недавнего времени феррит бария с гексагональной структурой магнетоплюмбита (M-тип) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ широко использовался только в качестве постоянных магнитов [1] и в магнитных носителях записи информации высокой плотности с перпендикулярным намагничиванием [2]. Однако в последнее время гексаферрит бария M-типа привлекает все большее внимание как мультиферроик — материал, проявляющий существенную взаимосвязь магнитных и диэлектрических свойств [3,4]. Такие материалы найдут широкое применение в новом направлении микроэлектроники — спинтронике [5].

Для практических задач спинтроники, в частности для создания электрически управляемых магнитов, требуются мультиферроики с большими значениями намагниченности и коэрцитивной силы в области комнатных температур. Характерно, что известные сегодня высокотемпературные мультиферроики обладают слабыми магнитными свойствами. Так, один из интенсивно

исследуемых в настоящее время мультиферроиков — перовскитный феррит висмута BiFeO_3 — обладает серьезным недостатком. Он характеризуется несоразмерной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа, из-за чего линейный магнитоэлектрический эффект отсутствует, а проявляется только менее интенсивный квадратичный [5]. Поэтому претендентами на роль мультиферроиков, перспективных для применения при комнатной температуре, могут быть соединения, созданные на базе гексагональных ферритов.

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 [6]. Среди большого числа типов гексаферритов с различными кристаллическими структурами простейшим является M-тип. Модель магнитной структуры бариевых гексаферритов M-типа, предложенная Гортером [7],

предполагает, что для одной формульной единицы магнитоактивные катионы Fe^{3+} расположены в пяти неэквивалентных кристаллографических позициях, которые имеют октаэдрическое ($\text{Fe1} - 2a$, $\text{Fe4} - 4f_{\text{VI}}$, $\text{Fe5} - 12k$), пентаэдрическое (бипирамидальное) ($\text{Fe2} - 2b$) и тетраэдрическое ($\text{Fe3} - 4f_{\text{IV}}$) кислородное окружение. Ниже температуры Кюри 740 К [1] двенадцать катионов Fe^{3+} , образующие пять магнитных подрешеток, упорядочиваются антипараллельно ($1 \cdot \text{Fe1} \uparrow$, $2 \cdot \text{Fe2} \downarrow$, $1 \cdot \text{Fe3} \uparrow$, $2 \cdot \text{Fe4} \downarrow$, $6 \cdot \text{Fe5} \uparrow$) и при 0 К дают суммарный магнитный момент, равный $20\mu_B$ на одну формульную единицу [8].

Впервые спонтанная поляризация в исходном поликристаллическом $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ при комнатной температуре была зафиксирована недавно в работе [4], а более интенсивные мультиферроидные свойства — чуть позже (в образцах, полученных по модифицированной керамической технологии в работах [9,10]). Еще раньше магнитоэлектрический эффект, хотя и более слабый, при комнатной температуре был обнаружен в Sc-замещенных монокристаллах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_\delta\text{O}_{19}$ ($x = 1.6, 1.7$; $\delta = 0.05$) [3] и ($x = 1.3-1.7$; $\delta = 0$) [11]. Хотя замещенные и исходные образцы имеют почти идентичные химический состав и кристаллическую структуру, наличие спонтанной поляризации было интерпретировано для них по-разному.

Обе группы гексаферритов относятся к мультиферроикам типа II, т.е. зарядовое упорядочение ионов O^{2-} и Fe^{3+} является следствием существования магнитного упорядочения [12]. И если для замещенных гексаферритов поляризация объясняется спонтанным переходом из коллинеарной ферромагнитной одноосной фазы в конусную структуру при понижении температуры [3,11], то для исходных образцов такое объяснение невозможно. Для последних объяснение найдено в искажении кислородного октаэдра [4,9,10], однако подробной структурной информации не приведено.

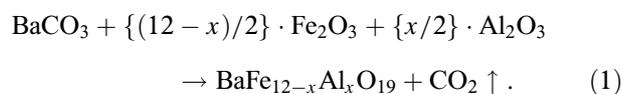
Наибольший интерес у исследователей гексаферритов вызывает случай диамагнитных замещений [13–15]. Замещение ионов железа диамагнитными ионами может приводить к увеличению спонтанной намагниченности в зависимости от предпочтения занимаемых ими кристаллографических позиций [16] и увеличению спонтанной поляризации в случае образования пустыми d -оболочками сильной несимметричной ковалентной связи с окружающими анионами кислорода [17]. Такое замещение также может приводить к конкуренции обменных взаимодействий и возникновению конусных магнитных структур [18]. Кроме того, замещение малыми количествами диамагнитных катионов способно значительно повысить удельное электросопротивление гексаферрита [3,11]. Существенная роль величины удельного электросопротивления при регистрации магнитоэлектрического эффекта в магнитных материалах отмечается во многих работах [19]. К образованию неколлинеарной магнитной структуры может приводить также наномасштабное фазовое расслоение [20].

Цель настоящей работы состоит в поиске новых интенсивных мультиферроиков, перспективных для при-

менения при комнатной температуре, и уточнении механизма спонтанной поляризации в гексаферритах бария M -типа, замещенных диамагнитными катионами алюминия ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $x \leq 1.2$). Недавно нами уже были исследованы структура и магнитные свойства гексаферритов бария, замещенных катионами алюминия, при комнатной температуре [21–24]. Одним из методов, использованных в настоящей работе, является метод порошковой дифракции нейтронов, основным достоинством которого является комплексность анализа. В одном эксперименте была получена информация об изменениях как кристаллической, так и магнитной структуры, а также данные о поведении микроструктуры образца. Данная информация позволила внести ясность в механизм формирования ферроэлектрических свойств гексаферритов.

2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ были получены из оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и карбоната BaCO_3 (все квалификации ОСЧ), взятых в строго стехиометрическом соотношении. Расчеты масс составных компонентов образцов и формирование навесок производились в соответствии со стехиометрическим соотношением общего уравнения реакции



Смешанные в стехиометрическом соотношении порошки подвергались мокрому помолу с добавлением этилового спирта на шаровой мельнице в течение 2 ч. После помола и сушки исходные смеси порошков прессовались на гидравлическом прессе в цилиндрической форме (диаметр 10 мм, высота 5 мм). Компактированные составы подвергались синтезирующему обжигу на воздухе при 1200°C в течение 6 ч, а затем (после промежуточного помола) — в течение 0.5 ч, образцы вновь компактировались и спекались при 1200°C в течение 3 ч. После спекания образцы медленно охлаждались со скоростью $\sim 100^\circ\text{C}/\text{h}$.

Методика исследования морфологии образцов дана в [23]. Предварительный структурный и качественный фазовый анализ полученных образцов был проведен при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении с шагом сканирования 0.05° .

Прецизионное исследование кристаллической и магнитной структур было выполнено методом порошковой дифракции нейтронов в широком диапазоне температур от 300 до 730 К на Фурие-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) [25]. ФДВР представляет собой времяпролетный дифрактометр на импульсном реакторе ИБР-2М (Дубна) с относительно большой (~ 21.131 м) пролетной базой от замедлителя до детектора и обладает исключительно высокой разрешающей способностью

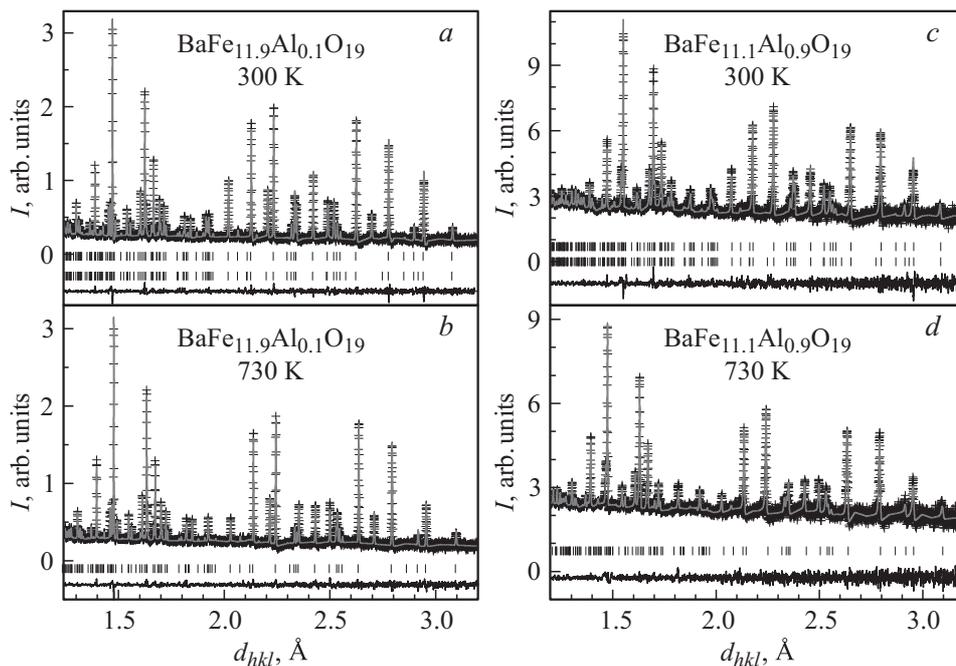


Рис. 1. Общий вид нейтронограмм гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0.1$ (*a, b*) и 0.9 (*c, d*), измеренных на ФДВР при комнатной (300 К) (*a, c*) и высокой (730 К) (*b, d*) температурах и обработанных по методу Ритвельда. Пояснения даны в тексте.

($\Delta d/d \approx 0.001$), которая практически не зависит от межплоскостного расстояния в широком интервале d_{hkl} . Нейтронограммы высокого разрешения измерялись детекторами, расположенными при средних углах рассеяния $\pm 152^\circ$, в интервале межплоскостных расстояний от 0.6 до 3.6 Å.

Расчет экспериментальных времяпролетных нейтронограмм выполнялся методом полнопрофильного анализа Ритвельда [26] с помощью программных пакетов MR1A и FullProf [27] с использованием встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния и магнитных факторов. Разрешение ФДВР определялось в ходе отдельного эксперимента по эталону Al_2O_3 при комнатной температуре. Параметры микроструктуры определялись по уширению отдельных дифракционных пиков.

Высоковольтная электрическая поляризация измерялась при температуре 300 К с помощью установки, детали которой описаны в работе [28]. Использовалась конфигурация электрического поля в виде биполярных импульсов (пилообразного биполярного напряжения), подаваемых на измеряемый конденсатор. Для проведения измерения электрической поляризации применялись электроды на основе серебряной пасты. Электрический отклик регистрировался с помощью высокоомного операционного усилителя, данные с которого через аналого-цифровой преобразователь фиксировались с помощью персонального компьютера. Перед измерением образцы подвергались закорачиванию.

Исследования удельной намагниченности были выполнены с помощью универсальной криогенной высокополевой измерительной системы (Liquid Helium Free High Field Measurement System by Cryogenic Ltd, London, UK)

при температуре 300 К в полях до 14 Т [29]. Магнитные измерения проводились на поликристаллических образцах со средним размером $2 \times 3 \times 5$ mm. Спонтанная намагниченность определялась по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю. Для проведения измерения удельной намагниченности в постоянном электрическом поле использовались электроды на основе серебряной пасты. В качестве источника тока применялся „Source Meter Keithley 2400“. Направление электрического поля было перпендикулярно направлению магнитного поля ($\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$). Магнитоэлектрический коэффициент рассчитывался по формуле

$$K_{\text{me}} = M_s(0) - M_s(E)/M_s(0) \cdot 100\%,$$

где $M_s(0)$ — спонтанная намагниченность в нулевом внешнем электрическом поле, $M_x(E)$ — спонтанная намагниченность во внешнем электрическом поле 60 kV/m.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Кристаллическая структура. Синтезированные образцы гексаферрита бария, замещенного катионами алюминия ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ $0.1 \leq x \leq 1.2$), представляли собой керамику с плотностью выше 98% и средним размером кристаллита $\sim 1 \mu\text{m}$ [23]. Для описания кристаллической структуры была использована пространственная группа $P63/mmc$ (№ 194). Высокая разрешающая способность ФДВР позволила выполнить прецизионное уточнение атомной структуры и определение параметров кристаллической решетки. Примеры

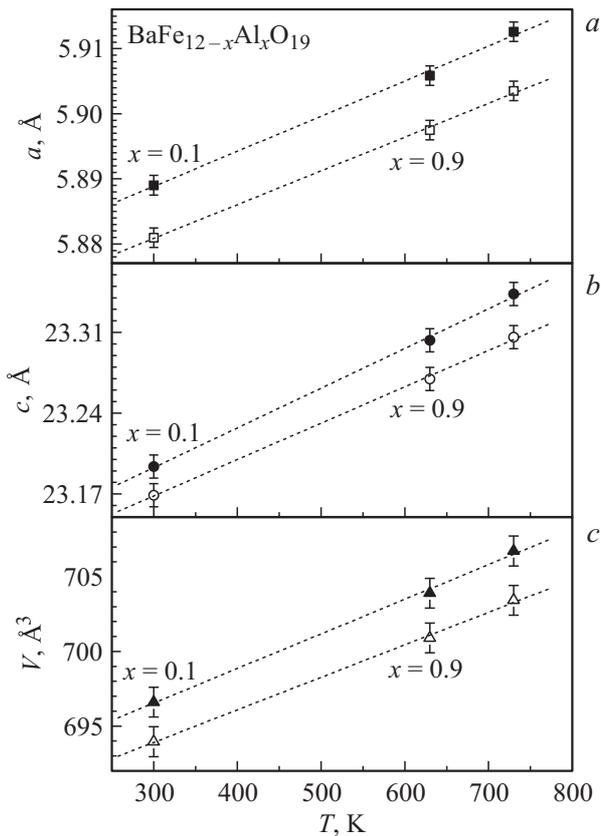


Рис. 2. Температурные зависимости параметров a (а), c (б) и объема V (в) элементарной ячейки для гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0.1$ (темные символы) и 0.9 (светлые символы).

нейтронограмм, полученных при комнатной (300 К) и высокой (730 К) температуре и обработанных по методу Ритвельда для образцов с $x = 0.1$ и 0.9 , приведены на рис. 1. Большое число хорошо разделенных пиков обеспечило хорошую сходимость процесса минимизации. В расчете учитывались тепловые колебания атомов в изотропном приближении, магнитная структура гексаферрита в коллинеарном приближении. На рис. 1 показаны экспериментальные точки (крестики), расчетная кривая (верхняя линия) и разностная функция (нижняя линия), нормированная на статистическую ошибку. Вертикальными штрихами обозначены рассчитанные положения дифракционных пиков для кристаллической и магнитной структур бариевого гексаферрита. На нейтронограмме, измеренной при 730 К, магнитной фазы нет.

Параметры и объем элементарной ячейки с ростом температуры увеличивались почти линейно (рис. 2). Для образца с $x = 0.1$ параметр a возрастал от 5.889 Å (300 К) до 5.912 Å (730 К). Параметр c увеличивался от 23.194 Å (300 К) до 23.343 Å (730 К). Объем V возрастал от 696.61 Å³ (300 К) до 706.73 Å³ (730 К). С ростом концентрации катионов алюминия соответствующие параметры несколько уменьшались. Так, для образца с $x = 0.9$ параметр a возрастал от 5.881 Å

(300 К) до 5.904 Å (730 К). Параметр c — от 23.169 Å (300 К) до 23.306 Å (730 К), а объем V — от 693.96 Å³ (300 К) до 703.43 Å³ (730 К). Такое поведение параметров элементарной ячейки объясняется увеличением энергии теплового колебания катионов для фиксированной концентрации катионов алюминия, а также уменьшением среднего ионного радиуса подрешетки железа с ростом концентрации катионов алюминия.

Хорошо известно, что катион железа обладает большим ионным радиусом, чем катион алюминия, для одной и той же валентности и координации [30]. В исследованном температурном интервале структурных превращений не было обнаружено ни для одного из образцов. Коэффициенты теплового расширения зависят от направления и составляют $\alpha_a = 5.35 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ($x = 0.1$ и 0.9) и $\alpha_c = 3.47 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ($x = 0.1$) и $\alpha_c = 3.19 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ($x = 0.9$) в интервале 300–730 К.

Согласно результатам наших структурных исследований, наиболее высокая вероятность расположения замещающих катионов алюминия в октаэдрических кристаллографических позициях Fe5(12k). Такой результат хорошо согласуется с выводами теоретической работы [31], в которой на основе расчета энергий образования дефектов показано предпочтительное заполнение катионами Al^{3+} октаэдрических кристаллографических позиций Fe1(2a) и Fe5(12k) в гексаферрите бария M-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.5 \leq x \leq 1.2$). Более подробная информация о кристаллической структуре рассматриваемых образцов дана в работах [21–24].

3.2. Магнитная структура. На нейтронограммах, полученных при комнатной температуре, наблюдалось только увеличение интенсивности существующих ядерных рефлексов и отсутствовали дополнительные рефлексы. Такая картина указывает на наличие коллинеарной магнитной структуры при комнатной температуре. Низкие значения величины $\chi^2 = 1.61\text{--}1.92$ и других параметров соответствия: $R_{\text{wp}} = 10.92\text{--}13.56$, $R_{\text{exp}} = 4.56\text{--}8.63$, $R_{\text{mag}} = 17.31\text{--}19.52$ — указывают на хорошее согласие расчетной модели и эксперимента. Следует особо отметить, что использование модели с неколлинеарной магнитной структурой не привело к уменьшению параметров соответствия по сравнению с коллинеарной моделью. На этом основании можно утверждать, что синтезированные образцы гексаферрита бария, замещенного катионами алюминия ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $0.1 \leq x \leq 1.2$), обладают коллинеарной магнитной структурой.

Для рассматриваемых гексаферритов при переходе через T_c магнитные пики накладываются на структурные. Несмотря на ферримагнитную структуру, в данном случае волновой вектор $k = [0, 0, 0]$, что указывает на совпадение кристаллической и магнитной структур. Поэтому магнитная составляющая влияет только на интенсивность пиков, причем магнитные пики сильнее проявляются при больших d_{hkl} , а при уменьшении значений d_{hkl} их вклад существенно уменьшается. Если бы наблюдалось отклонение от коллинеарной одноосной ферримагнитной структуры, то на нейтронограммах

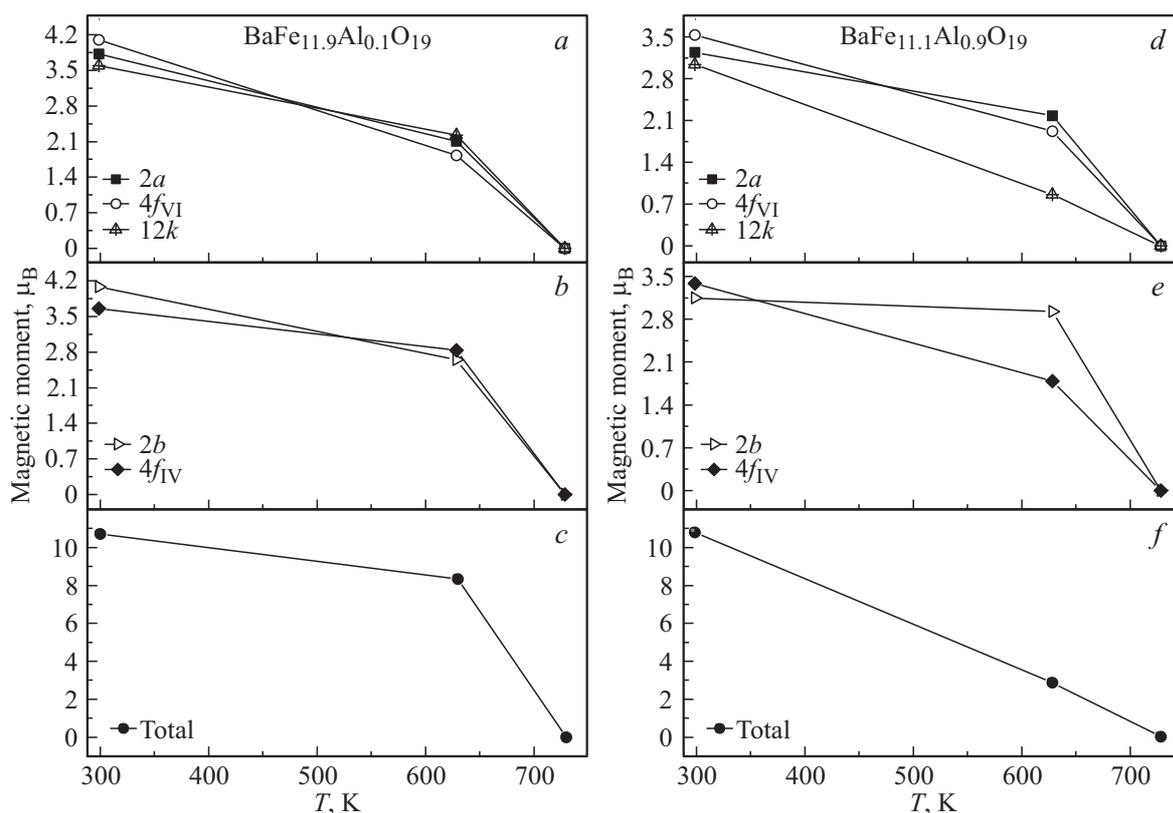


Рис. 3. Температурные зависимости магнитных моментов ионов железа в кристаллографических позициях $2a$, $2b$, $4f_{IV}$, $4f_{VI}$, $12k$ и суммарный магнитный момент (total), рассчитанные в программе FullProf для образцов $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ (a–c) и $\text{BaFe}_{11.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_{19}$ (d–f).

появлялись бы дополнительные пики, не связанные со структурными, при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Однако никаких дополнительных пиков не наблюдается.

Для всех образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) определен магнитный момент во всех неэквивалентных кристаллографических позициях (рис. 3). При 300 K для образца с $x = 0.1$ магнитный момент для $\text{Fe}_1(2a)$ равен $3.822 \mu_B$, для $\text{Fe}_2(2b)$ — $4.072 \mu_B$, для $\text{Fe}_3(4f_{IV})$ — $3.654 \mu_B$, для $\text{Fe}_4(4f_{VI})$ — $4.092 \mu_B$, для $\text{Fe}_5(12k)$ — $3.590 \mu_B$. В случае образца с $x = 0.9$ магнитный момент для $\text{Fe}_1(2a)$ равен $3.244 \mu_B$, для $\text{Fe}_2(2b)$ — $3.144 \mu_B$, для $\text{Fe}_3(4f_{IV})$ — $3.389 \mu_B$, для $\text{Fe}_4(4f_{VI})$ — $3.530 \mu_B$, для $\text{Fe}_5(12k)$ — $3.036 \mu_B$.

Отсюда следует, что диамагнитное замещение осуществляется в октаэдрическую позицию $\text{Fe}_5(12k)$. Суммарный магнитный момент всех пяти неэквивалентных позиций железа с учетом их ферримагнитного упорядочения при 300 K составляет $10.713 \mu_B$ ($x = 0.1$) и $10.766 \mu_B$ ($x = 0.9$). Следует отметить, что соответствующие магнитные моменты при одинаковых температурах уменьшаются с ростом концентрации катионов алюминия. Это указывает на ослабление внутрислоевого обменного взаимодействия.

3.3. Длины связей. Интересные особенности можно обнаружить при тщательном анализе изменения бли-

жайших длин связи $\text{Fe}_i\text{—O}_j$ ($1 \leq i, j \leq 5$), представленных на рис. 4.

Для большинства неэквивалентных кристаллографических позиций длины связи между катионами железа и анионами кислорода возрастают с увеличением температуры, что ожидаемо ввиду увеличения энергии теплового колебания ионов. Однако можно выделить ряд характерных особенностей. Так, для фиксированного значения уровня замещения $x = 0.9$ для тетраэдрической позиции $4f_{IV}$, пентаэдрической $2b$ и октаэдрической $12k$ наблюдается уменьшение некоторых длин связи, причем если для тетраэдрической позиции $4f_{IV}$ обе длины связи $\text{Fe}_3\text{—O}_2$ и $\text{Fe}_3\text{—O}_4$ уменьшаются с ростом температуры (позиция уплотняется), то для пентаэдрической $2b$ и октаэдрической $12k$ наблюдается разнонаправленный характер изменения длин связи. Это указывает на нецентросимметричное, полярное искажение полиэдров. Так, для октаэдрической позиции $12k$ с ростом температуры наблюдается увеличение длин связи $\text{Fe}_5\text{—O}_1$, $\text{Fe}_5\text{—O}_2$ и $\text{Fe}_5\text{—O}_4$, в то время как длина связи $\text{Fe}_5\text{—O}_5$ уменьшается [32]. При уровне замещения $x = 0.1$ число убывающих с ростом температуры длин связей меньше. Изменения в основном касаются пентаэдрической позиции $2b$: $\text{Fe}_2\text{—O}_1$ и $\text{Fe}_2\text{—O}_3$. Эти две длины связи меняют тип температурной зависимости на противоположный с ростом уровня замещения. Данный

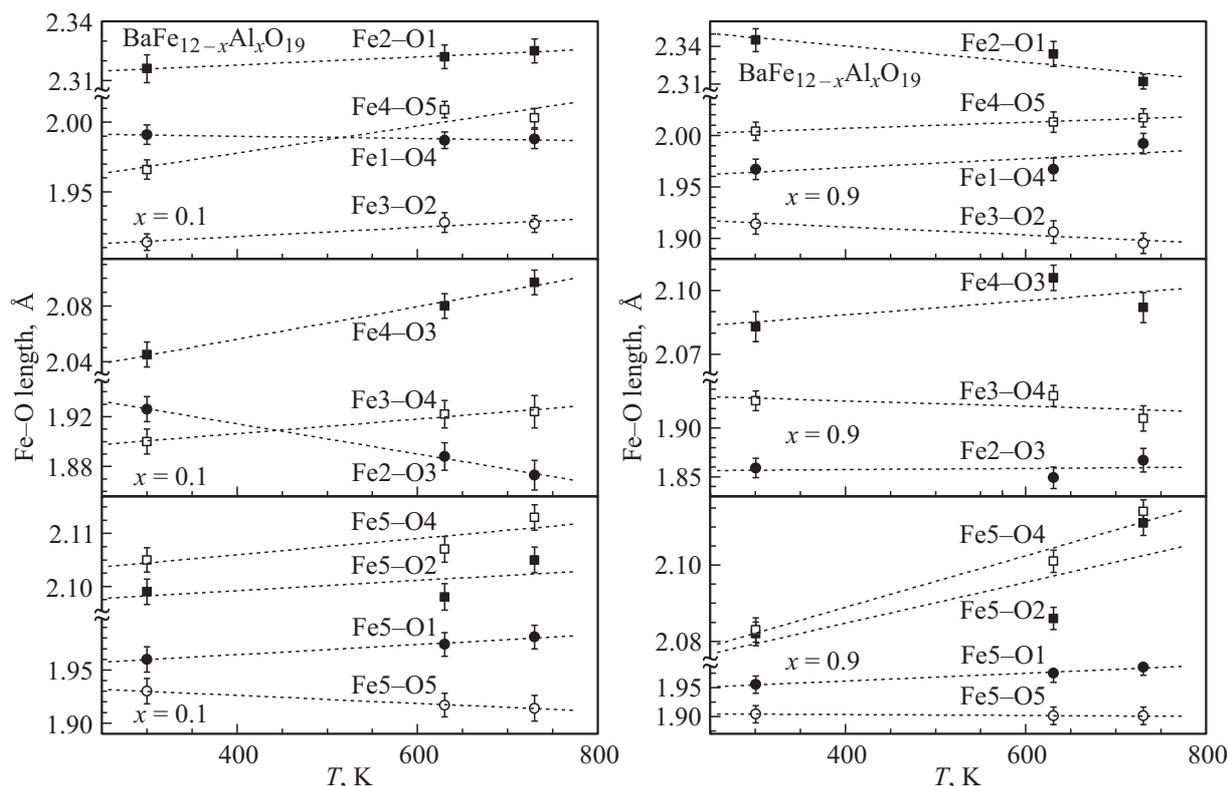


Рис. 4. Температурные зависимости ближайших длин связи Fe_i-O_j ($1 \leq i, j \leq 5$) для гексаферрита $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ с $x = 0.1$ (слева) и 0.9 (справа).

факт указывает на существенное влияние уровня замещения на полярное искажение полиэдров.

Таким образом, результаты нейтронографических исследований указывают на наличие в структуре замещенных гексаферритов M -типа $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) нецентросимметрично-искаженного, полярного октаэдра вокруг позиции $Fe5(12k)$. Этот факт может быть следствием как существования коллинеарной ферромагнитной структуры, так и образования пустыми d -оболочками катиона Al^{3+} сильной несимметричной ковалентной связи с окружающими анионами кислорода.

3.4. Диэлектрическая поляризация. На рис. 5 представлены петли электрического гистерезиса поляризации при комнатной температуре для образцов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x = 0.1$ и 0.9). Максимальное значение электрического поля, которого удалось достичь без возникновения электрического пробоя, составило 110 kV/m . В этом поле спонтанная поляризация для образца с $x = 0.9$ равнялась 5.8 mC/m^2 .

Это значение спонтанной поляризации приблизительно на два порядка меньше значения, полученного в работах [4,9,10], и на три порядка больше, чем в работах [3,11]. Причиной такого результата являлись существенные токи утечки, имеющие место из-за низкого удельного электросопротивления образцов. В работах [9,10] достигались максимальные электрические поля, приблизительно в 3 раза больше. Поскольку при регистрации поляризации в магнитных материалах

существенную роль играет величина удельного электросопротивления, модификацией технологии получения образцов в будущем можно добиться ее значительного увеличения [9]. В поле 110 kV/m спонтанная поляризация для образца с $x = 0.1$ равнялась 5.1 mC/m^2 . С возрастанием уровня замещения x от 0.1 до 1.2 величина спонтанной поляризации увеличивалась приблизительно на 10% .

С целью получения мелкозернистой структуры и высокоомной прослойки между зёрнами необходимо после операции сухого помола в шихту получаемой гексаферритовой керамики добавлять оксид бора в количестве $0.5 \text{ wt.}\%$. B_2O_3 , который имеет температуру плавления 450°C , в процессе нагрева шихты преобразуется в жидкость и, „обволакивая“ частицы образующихся зёрен, ограничивает их рост, делая структуру мелкозернистой. Являясь хорошим диэлектриком, оксид бора в виде прослоек существенно уменьшает электрическую проводимость между зёрнами и таким образом позволяет получать в гексаферритовой керамике высокое удельное сопротивление.

Следует согласиться с авторами работы [9], что существованию спонтанной поляризации способствуют фиксация 180° доменных стенок на границах зёрен гексаферрита, образованных диэлектрической прослойкой B_2O_3 , и возникновение электрической поляризации в направлении, перпендикулярном поверхности искривленной стенки. Тем не менее принципиальным резуль-

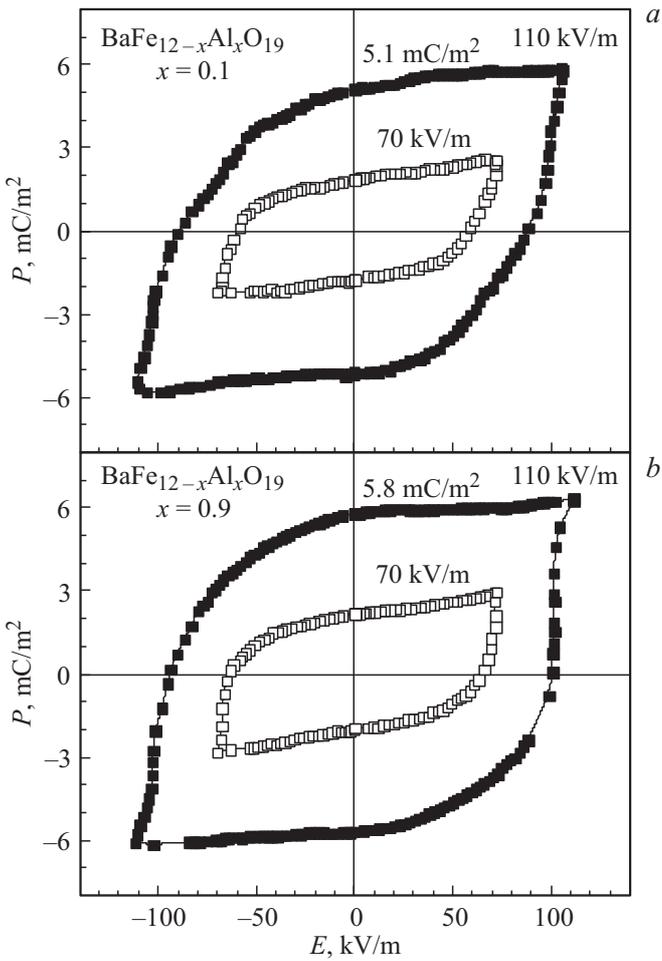


Рис. 5. Полевые зависимости диэлектрической поляризации, измеренные для максимальных значений электрического поля 70 и 110 кВ/м при комнатной температуре (300 К) для гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0.1$ (a) и 0.9 (b).

татом нашего исследования является наличие ненулевой спонтанной поляризации.

С увеличением концентрации замещения катионами алюминия спонтанная поляризация немного (до 10%) возрастает. Это связано с возрастанием концентрации пустых d -оболочек и образованием сильных несимметричных ковалентных связей в кристаллографической позиции $12k$. Кроме того, так как катион Al^{3+} имеет ионный радиус меньше, чем катион Fe^{3+} , увеличение концентрации замещения вызывает локальные искажения и микронапряжения кристаллической решетки. Это также способствует увеличению спонтанной поляризации. Говорить что-либо о величинах диэлектрической постоянной и тангенса угла потерь, а также об их концентрационной, температурной и частотной зависимостях пока рано. Но, как следует из работы [33], с возрастанием концентрации замещения алюминием x от 0.5 до 3.5 при комнатной температуре диэлектрическая постоянная и тангенс угла потерь убывают для одной и той же частоты переменного тока.

3.5. Магнитные свойства и магнитоэлектрический эффект. На рис. 6 представлена полевая зависимость удельной намагниченности при комнатной температуре.

Исследуемые образцы характеризуются полем насыщения, приблизительно равным 2 Т [34]. Для образца с $x = 0.9$ спонтанная намагниченность составила 22.7 emu/g, что соответствует спонтанному атомному магнитному моменту $4.4 \mu_B/\text{f.u.}$ При приложении внешнего электрического поля 60 кВ/м спонтанная намагниченность возрастает примерно на 5% до 23.9 emu/g ($4.8 \mu_B/\text{f.u.}$). Эта величина магнитоэлектрического эффекта практически совпадает с величиной, полученной в работах [9,10,32]. Этот эффект может быть объяснен увеличением степени поляризации локальных спинов Fe^{3+} при добавлении в систему энергии электрического поля. Интересно заметить, что поликристалл на основе незамещенного $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученного по аналогичной технологии, обладает примерно такой же величиной магнитоэлектрического эффекта [35]. Для образца с $x = 0.1$ спонтанная намагниченность была больше и составила 52.6 emu/g, что соответствует спонтанному атомному

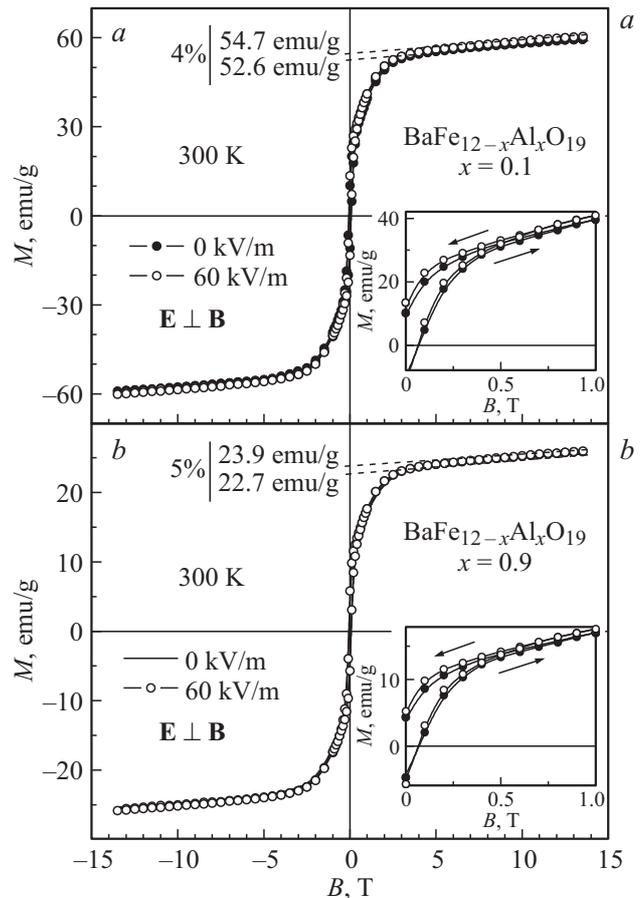


Рис. 6. Полевые зависимости удельной намагниченности, измеренные во внешнем электрическом поле 60 кВ/м и без поля при комнатной температуре (300 К) для гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0.1$ (a) и 0.9 (b). Вставка демонстрирует изменение удельной намагниченности в увеличенном виде.

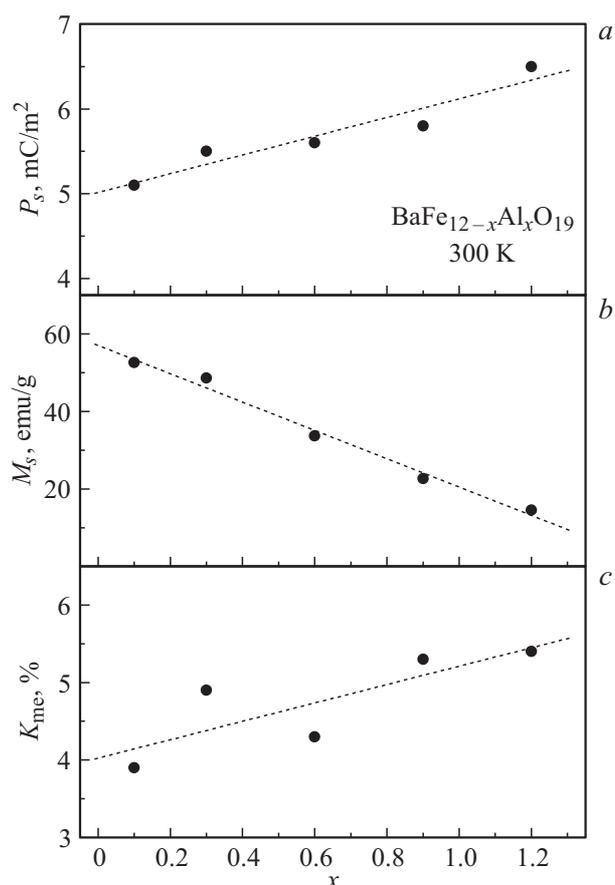


Рис. 7. Концентрационные зависимости спонтанной поляризации (a), спонтанной намагниченности (b) и магнитоэлектрического эффекта (c) при комнатной температуре (300 K) для гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$).

магнитному моменту $10.4 \mu\text{B/f.u.}$ Во внешнем электрическом поле 60 kV/m спонтанная намагниченность возрастает примерно на 4% до 54.7 emu/g ($11.1 \mu\text{B/f.u.}$).

Концентрационные зависимости спонтанной поляризации и намагниченности, а также магнитоэлектрического коэффициента при комнатной температуре для образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) представлены на рис. 7.

Видно, что с ростом уровня замещения катионами алюминия спонтанная поляризация и магнитоэлектрический коэффициент немного возрастают, в то время как спонтанная намагниченность уменьшается. Это можно объяснить возрастанием концентрации пустых d -оболочек и образованием сильных несимметричных ковалентных связей в кристаллографической позиции $12k$.

Вне всякого сомнения величина спонтанной поляризации, зависящая от электросопротивления образца, влияет на величину и точность измерения магнитоэлектрического эффекта. Величина поля пробоя ограничивает величину спонтанной поляризации, а также величину магнитоэлектрического эффекта в ненасыщенном состоянии. При достижении поляризации насыщения величина магнитоэлектрического эффекта не должна

возрастать. Поскольку величина магнитоэлектрического эффекта, установленная в настоящей работе, практически совпадает с величиной, полученной в работах [9,10], скорее всего, взаимосвязь спонтанной поляризации и магнитоэлектрического эффекта нелинейная.

Объяснить механизм возникновения спонтанной поляризации в замещенных гексаферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) в данном случае формированием неколлинеарной магнитной структуры невозможно. Объяснение следует искать в зарядовом упорядочении. Идеальный centrosymmetric кислородный октаэдр с малым катионом железа в центре характеризуется нулевым вектором поляризации. Нецентросимметричное, полярное искажение этого октаэдра, возникающее при смещении катиона железа к одному из анионов кислорода, приводит к появлению ненулевого дипольного электрического момента и, как следствие, к спонтанной поляризации.

4. Заключение

Таким образом, в результате выполнения настоящей работы получен новый класс мультиферроиков, перспективных для применения при комнатной температуре, на основе замещенных гексаферритов бария M -типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) с коллинеарной ферромагнитной структурой. Прецизионные структурные исследования позволили установить причину и механизм возникновения спонтанной поляризации при комнатной температуре в исследованных образцах. Поляризация является следствием нецентросимметричного, полярного искажения кислородного октаэдра вокруг катиона железа в кристаллографической позиции $12k$. Искажение возникает при смещении катиона железа к одному из анионов кислорода, что приводит к появлению ненулевого дипольного электрического момента. Установлена также сильная взаимосвязь магнитной и диэлектрической подсистем в замещенных гексаферритах бария M -типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$). Эта взаимосвязь несколько усиливается с увеличением уровня замещения катионами алюминия.

Список литературы

- [1] E. Richter, T.J.E. Miller, T.W. Neumann, T.L. Hudson. IEEE Transact. Industry Applications **21**, 644 (1985).
- [2] Q.A. Pankhurst, R.S. Pollard. J. Phys.: Condens. Matter. **5**, 5457 (1993).
- [3] 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).
- [4] G. Tan, X. Chen. J. Magn. Magn. Mater. **327**, 87 (2013).
- [5] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. УФН **174**, 465 (2004).
- [6] R.C. Pullar. Prog. Mater. Sci. **57**, 1191 (2012).
- [7] E.W. Gorter. Proc. IEEE Suppl. B **104**, 225 (1957).
- [8] J. Smit, H.P.J. Wijn. Ferrites. Cleaver, Hume Press, Ltd. (1959). 142 p.

- [9] В.Г. Костишин, Л.В. Панина, Л.В. Кожитов, А.В. Тимофеев, А.К. Зюзин, А.Н. Ковалев. *ЖТФ* **85**, 8, 85 (2015).
- [10] V.G. Kostishyn, L.V. Panina, A.V. Timofeev, L.V. Kozhitov, A.N. Kovalev, A.K. Zyuzin. *J. Magn. Magn. Mater.* **400**, 327 (2016).
- [11] А.М. Балбашов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, Л.Д. Исхакова, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, М.Е. Ворончихина. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 542 (2015).
- [12] D.I. Khomskii. *Physics* **2**, 20 (2009).
- [13] О.П. Алешко-Ожевский, Р.А. Сизов, И.И. Ямзин. *ЖЭТФ* **55**, 820 (1968).
- [14] Н.Н. Ефимова, Ю.А. Мамалуй. *ЖЭТФ* **61**, 1073 (1971).
- [15] В.Ф. Белов, Т.А. Климич, М.Н. Шипко. *ЖЭТФ* **64**, 2160 (1973).
- [16] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Синявский. *ЖЭТФ* **69**, 1841 (1975).
- [17] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН* **182**, 593 (2012).
- [18] Т.М. Перекалина, М.А. Винник, Р.И. Зверева. *ЖЭТФ* **59**, 1490 (1970).
- [19] S. Katlakunta, P. Raju, S.S. Meena, S. Srinath, R. Sandhya, P. Kuruva, S.R. Murthy. *Physica B* **448**, 323 (2014).
- [20] С.Н. Зиненко, А.А. Мураховский, Л.П. Ольховик. *ЖЭТФ* **123**, 1073 (2003).
- [21] В.А. Турченко, А.В. Труханов, И.А. Бобриков, С.В. Труханов, А.М. Балагуров. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **9**, 21 (2015).
- [22] В.А. Турченко, А.В. Труханов, И.А. Бобриков, С.В. Труханов, А.М. Балагуров. *Кристаллография* **60**, 693 (2015).
- [23] A.V. Trukhanov, V.O. Turchenko, I.A. Bobrikov, S.V. Trukhanov, I.S. Kazakevich, A.M. Balagurov. *J. Magn. Magn. Mater.* **393**, 253 (2015).
- [24] А.В. Труханов, Н.Т. Данг, С.В. Труханов, С.Г. Джабаров, И.С. Казакевич, А.И. Маммадов, Р.З. Мехдиева, В.А. Турченко, Р.Е. Гусейнов. *ФТГ* **58**, 961 (2016).
- [25] С.В. Труханов, И.О. Троянчук, А.В. Труханов, И.А. Бобриков, В.Г. Симкин, А.М. Балагуров. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 310 (2006).
- [26] H.M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [27] <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [28] В.В. Кочервинский, Е.В. Чубунова, Ю.Ю. Лебединский. *Высокомолекуляр. соединения А* **53**, 1729 (2011).
- [29] С.В. Труханов, А.В. Труханов, А.Н. Васильев, А.М. Балагуров, H. Szymczak. *ЖЭТФ* **140**, 942 (2011).
- [30] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [31] A. Moitra, S. Kim, S.-G. Kim, S.C. Erwin, Y.-K. Hong, J. Park. *Comput. Condens. Matter* **1**, 45 (2014).
- [32] С.В. Труханов, А.В. Труханов, В.Г. Костишин, Л.В. Панина, И.С. Казакевич, В.А. Турченко, В.В. Кочервинский. *Письма в ЖЭТФ* **103**, 106 (2016).
- [33] S.M. El-Sayed, T.M. Meaz, M.A. Amer, H.A. El Shersaby. *Physica B* **426**, 137 (2013).
- [34] С.В. Труханов, А.В. Труханов, А.Н. Васильев, Г. Шимчак. *ЖЭТФ* **138**, 236 (2010).
- [35] V.G. Kostishyn, L.V. Panina, L.V. Kozhitov, A.V. Timofeev, A.N. Kovalev. *J. Alloy Compd.* **645**, 297 (2015).