

05,04

Мессбауэровские исследования и микроволновые свойства гексаферритов бария с замещением ионами Al^{3+} и In^{3+}

© А.В. Труханов^{1,2}, В.Г. Костишин², В.В. Коровушкин², Л.В. Панина², С.В. Труханов¹, В.А. Турченко³, И.С. Поляков², Р.Х. Рахматуллин², Г.А. Филатов², Т.И. Зубарь⁴, В.В. Олейник⁵, Е.С. Яковенко⁵, Л.Ю. Мацуй⁵, Л.Л. Вовченко⁵, В.Л. Лаунец⁵, Е.Л. Труханова^{1,2}

¹ НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

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

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

⁴ Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

⁵ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

E-mail: truhanov86@mail.ru

Представлены результаты исследования корреляции химического состава, структуры и микроволновых характеристик твердых растворов гексаферрита бария $BaFe_{12-x}D_xO_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) с замещением диамагнитными ионами Al^{3+} и In^{3+} . Прецизионные данные о кристаллической структуре получены методом порошковой нейтронной дифракции на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (Дубна, ОИЯИ). Данные о распределении диамагнитных ионов-заместителей в структуре гексаферрита были получены методом мессбауэровской спектроскопии. Микроволновые свойства (коэффициента пропускания и отражения) были исследованы в диапазоне частот 20–65 GHz и во внешних магнитных полях до 8 кОе. Было отмечено, что спектры пропускания характеризуются пиком, соответствующим резонансной частоте поглощения электромагнитной энергии, что обусловлено явлением ферромагнитного резонанса. Выявлена корреляция химического состава, особенностей распределения ионов в структуре и электромагнитных свойств. Показано, что внешние магнитные поля смещают пик поглощения электромагнитного излучения в область больших частот за счет увеличения магнитокристаллической анизотропии. На основе полученных данных сделан вывод о том, что особенности внутримолекулярных взаимодействий и анализ электромагнитных свойств должны быть объяснены с применением феноменологической модели Гуденафа–Канамори.

Работа была поддержана грантом БРФФИ Ф17Д-003.

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46390.093

1. Введение

Кристаллическая структура гексагональных ферритов М-типа и их твердых растворов имеет структуру магнитоплюмбита $PbFe_{12}O_{19}$, которая была впервые изучена Адельсольдом [1] в 1938 г. Как правило, она хорошо описана в рамках пространственной группы $R\bar{6}_3/mmx$ (№ 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 (анионные окружения): $2a$, $4f_2$ и $12k$ — октаэдрические, $2b$ — бипирамидальное и $4f_1$ — тетраэдрическое кислородные окружения. Эти соединения характеризуются сосуществованием сильных внутримолекулярных обменных взаимодействий Гейзенберга и слабым конкурированием межмолекулярных обменных взаимодействий [2]. Как правило, внутримолекулярные взаимодействия доминируют и образуют коллинеарную ферромагнитную структуру с большими энергиями об-

менных взаимодействий. Сильная корреляция внутримолекулярных обменных взаимодействий и ослабление межмолекулярного обмена может привести к образованию неколлинеарных нетипичных магнитных структур (конические, геликоидальные магнитные структуры и т.д.).

$BaFe_{12}O_{19}$ гексагональный феррит бария или BFO и твердые растворы $BaFe_{12-x}D_xO_{19}$ или BFDO на его основе (с изовалентным или гетеровалентным диамагнитным замещением Fe^{3+} в В-подрешетке) привлекают большое внимание исследователей [3–8] благодаря отличным функциональным свойствам [9]. Химическая инертность и коррозионная стойкость [10] делают их экологически безопасными и стабильными. Сосуществование огромной коэрцитивной силы, высокой остаточной намагниченности и высокого электросопротивления делает эти материалы пригодными для практического применения. До недавнего времени BFO и BFDO широко использовались только в качестве постоянных магнитов [11]. Даже в настоящее время более 80%

коммерческих постоянных магнитов в мире являются гексагональными ферритами. Также гексаферриты рассматривались как перспективные материалы для устройств магнитной записи (перпендикулярный тип намагниченности) [12]. В последнее время отмечается значительный рост публикаций по ВФО и ВФДО, вызванных их мультиферроидными свойствами (существование ферромагнитного и сегнетоэлектрического упорядочения) [13–18]. Высокое электросопротивление данных материалов позволяет использовать их для высокочастотных применений (как элементы функциональных устройств СВЧ-оборудования и поглотителей электромагнитного излучения) [21–24].

Для развития мобильной связи, интернета и цифровых сетей передачи данных требуется увеличение скорости и объема передачи информации, которые возможны при переходе от сантиметрового диапазона длин волн в миллиметровый диапазон, соответствующий частотам 30–100 GHz. Гексаферриты М-типа имеют высокие значения поля магнитной кристаллографической анизотропии и способны работать в этом диапазоне. Данные материалы перспективны для разработки и создания функциональных устройств СВЧ-электроники: вентили, циркуляторы, фазовращатели, элементы антенн приемопередачи, а также эффективных поглотителей ЭМИ для обеспечения электромагнитной совместимости [25–30]. Допирование или замещение гексаферрита бария различными диамагнитными ионами приводит к значительному изменению магнитных характеристик и, как следствие, к изменению рабочего диапазона частот.

Соединения на основе ВФО являются перспективными для поглощения (ослабления) электромагнитного излучения (ЭМИ) с учетом их магнитных свойств и возможностей их модификации. Для улучшения магнитных и функциональных свойств $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ обычно используют замещение ионов железа изовалентными диамагнитными ионами D^{3+} (изовалентное замещение) [31–34] или гетеровалентными диамагнитными ионами D^{4+} или D^{2+} (гетеровалентное замещение). Диамагнитное замещение в ВФО изменяет особенности кристаллической структуры (искажения элементарной ячейки, микродеформации и изменения длин связей Fe–O) и магнитную структуру (ослабление магнитного обменного взаимодействия и фрустрации магнитной структуры). Модификация кристаллических и магнитных структур должна изменять значение магнитокристаллической анизотропии и в результате изменять электромагнитные характеристики. Хорошо известно, что селективное поглощение ЭМИ в сложных магнитных оксидах реализуется двумя основными механизмами: резонанс доменных границ и естественный ферромагнитный резонанс — ЕФМР (частота прецессии вектора намагниченности) [35,36]. Основной вклад в поглощение на высоких частотах связан с именно с ЕФМР.

Рабочий диапазон для ВФО определяется диапазоном частот, в котором значение магнитной проницаемости (мнимой части) эффективно изменяется, что происходит

вблизи ЕФМР. Использование гексагональных ферритов с высокой степенью кристаллической и магнитной анизотропии позволяет частотно-селективно управлять характеристиками ЭМИ путем смещения резонансной частоты ЕФМР. Частота ЕФМР незамещенного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ находится в области 49–50 GHz и зависит от значения внутреннего магнитного поля анизотропии H_a :

$$\omega = \gamma H_a, \quad (1)$$

ω — частота ЕФМР, γ — гиромагнитное отношение.

Область ЕФМР в поликристаллических ферритах является достаточно широкой и ее можно контролировать, изменяя значение H_a , например, путем введения в структуру феррита различных диамагнитных ионов, а также при наличии внешнего магнитного поля H_0 :

$$f = \gamma(H_0 + H_a - 4\pi M_s), \quad (2)$$

$4\pi M_s$ — размагничивающий фактор.

Таким образом, контролируя уровень ионов-заместителей, мы можем изменить амплитудно-частотные характеристики резонанса.

В данной работе мы исследовали корреляцию между концентрацией диамагнитных ионов (Al^{3+} , In^{3+}) и электромагнитными свойствами твердых растворов гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ ($\text{D} = \text{Al}^{3+}$ и In^{3+} ; $0 \leq x \leq 1.2$). Диамагнитные ионы (Al^{3+} и In^{3+}) были выбраны по двум причинам: 1) Различие в ионных радиусах ($r_{\text{Al}^{3+}} - 0.54 \text{ \AA} \ll r_{\text{Fe}^{3+}} - 0.64 \text{ \AA} < r_{\text{In}^{3+}} - 0.94 \text{ \AA}$); 2) Различная электронная структура ионов. Ион алюминия имеет полностью заполненную p -оболочку и пустую d -оболочку и может называться „ d^0 -ион“. Электронная структура $\text{Al}^{3+} - 2s^2 2p^6$ соответствует конфигурации благородного газа Ne. Ион индия имеет полностью заполненную d -оболочку и пустую s -оболочку и может называться „ d^{10} -ион“ или „полностью заполненный ион“. Электронная структура $\text{In}^{3+} - 4d^{10} 5s^0$ соответствует электронной конфигурации благородного металла Pd. Основная цель работы — проведение исследований корреляции химического состава, структуры и микроволновых характеристик твердых растворов гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) с замещением диамагнитными ионами Al^{3+} и In^{3+} .

2. Методика эксперимента

Исследуемые керамические образцы $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ ($\text{D} = \text{Al}^{3+}$ и In^{3+} , $0.1 \leq x \leq 1.2$) были получены из оксидов Fe_2O_3 и D_2O_3 ($\text{D} = \text{Al}^{3+}$ и In^{3+}) и карбоната BaCO_3 с использованием двухступенчатой реакции (обычный метод твердой реакции). Все исходные реагенты были квалификации ОСЧ. Оксиды и карбонат были смешаны в строго стехиометрическом соотношении. Предварительный синтез был выполнен при 1200°C на воздухе в течение 6 h. Окончательный синтез проводили при 1300°C на воздухе в течение 6 h. После синтеза образец

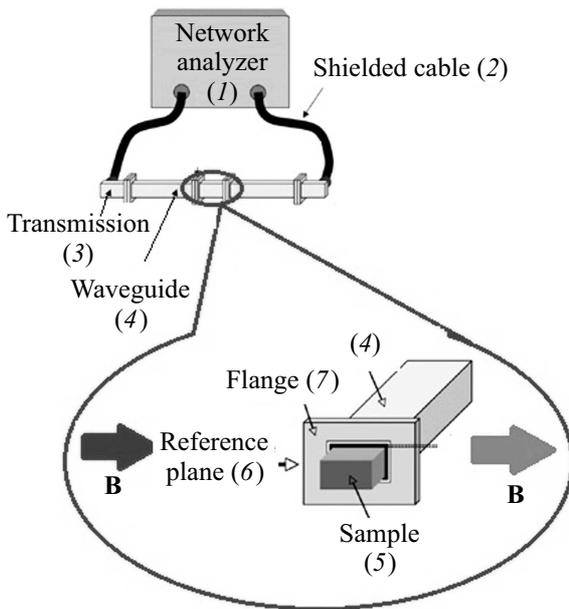
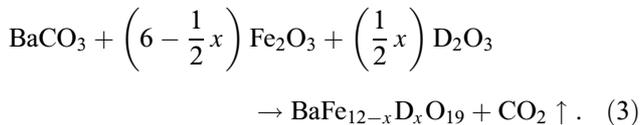


Рис. 1. Схематическое изображение метода измерения электромагнитных характеристик волноводным методом (1 — векторный анализатор цепей; 2 — экранированный кабель; 3 — выход для измерения спектров прохождения; 4 — волновод; 5 — исследуемый образец; 6 — эталонная плоскость; 7 — фланец).

медленно охлаждался ($100^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$) [37]. Синтез образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ может быть представлен следующей реакцией:



Параметры элементарной ячейки (a , c и V) были рассчитаны на основе экспериментальных данных дифракции нейтронов. Нейтронографические исследования были проведены на Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР). ФДВР представляет собой времяпролетный дифрактометр на импульсном реакторе ИБР-2М в Дубне с относительно большой ($\sim 21.131 \text{ m}$) пролетной базой от замедлителя до детектора и обладает исключительно высокой разрешающей способностью ($\delta d/d \approx 0.001$), которая к тому же 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 расстояния от 0.6 до 3.6 Å. Расчет экспериментальных времяпролетных нейтронограмм выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвельда [38] с помощью программных пакетов MR1A и FullProf [39], с использованием встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния и магнитных формфакторов. Исследования характера распределения ионов-заместителей в структуре

гексаферрита были проведены методом мессбауэровской спектроскопии на спектрометре Ms1104-Em. Обработка данных осуществлялась с помощью программного обеспечения UnivemMs. Измерения электромагнитных свойств проводились методом волноводов (рис. 1) с использованием анализатора сети Agilent.

Исследования проводились в диапазоне 20–65 GHz. Коэффициенты прохождения (передачи) k_{tr} и отражения k_{ref} определялись как

$$k_{tr} = 10 \cdot \lg \left(\frac{P_{tr}}{P_{inc}} \right) \quad \text{и} \quad k_{ref} = 10 \cdot \lg \left(\frac{P_{ref}}{P_{inc}} \right), \quad (4)$$

P_{inc} — исходная (падающая) мощность ЭМИ, P_{tr} — прошедшая через образец мощность ЭМИ, P_{ref} — отраженная мощность ЭМИ. Коэффициент поглощения ЭМИ k_{abs} может быть рассчитан по экспериментально полученным коэффициентам k_{tr} и k_{ref} с учетом закона сохранения энергии по формуле

$$k_{abs} = 10 \cdot \lg(1 - 10^{0.1 \cdot k_{tr}} - 10^{0.1 \cdot k_{ref}}). \quad (5)$$

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно данным нейтронной дифракции, все исследованные образцы $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ ($\text{D} = \text{Al}^{3+}$ и In^{3+} , $0.1 \leq x \leq 1.2$) характеризуются гексагональной структурой с пространственной группой ($P6_3/mmc$) с двумя молекулами в элементарной ячейке ($Z = 2$) — рис. 2. Было установлено, что все образцы являются однофазными. Факторы соответствия, полученные в результате обработки спектров нейтронной дифракции (R_{wp} , R_{exp} , R_B , R_{Mag} и χ^2), предполагают, что исследуемые образцы характеризуются высоким качеством, а уровень обработки экспериментальных данных является релевантным. На рис. 2 показана модель структурной формулы (правый рисунок) и концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки (a , c и V) для $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (рис. 2, *a*), $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (рис. 2, *b*).

Объем элементарной ячейки Al-замещенных гексаферритов меньше, чем для незамещенного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. В то время как концентрация алюминия увеличивалась с 0.1 до 1.2, параметры ячейки и объем элементарной ячейки уменьшались (рис. 2, *a*). Монотонное уменьшение объема от 696.91 \AA^3 до 690.12 \AA^3 объясняется незначительным уменьшением параметров a (от 5.889 до 5.870 Å) и c (с 23.172 до 23.126 Å) в диапазоне $0.1 \leq x \leq 1.2$. Причина этой зависимости заключается в меньшем ионном радиусе ионов Al^{3+} (0.540 Å) по сравнению с ионным радиусом Fe^{3+} (0.640 Å). В случае In-замещенных образцов ситуация противоположная. В то время как концентрация In^{3+} увеличивается, параметры элементарной ячейки также увеличивались (рис. 2, *b*). Почти линейное увеличение объема от 698.82 \AA^3 до 714.63 \AA^3 обусловлено значительным ростом параметров a (от 5.85 до 5.932 Å) и c (с 23.217 до 23.445 Å) в диапазоне

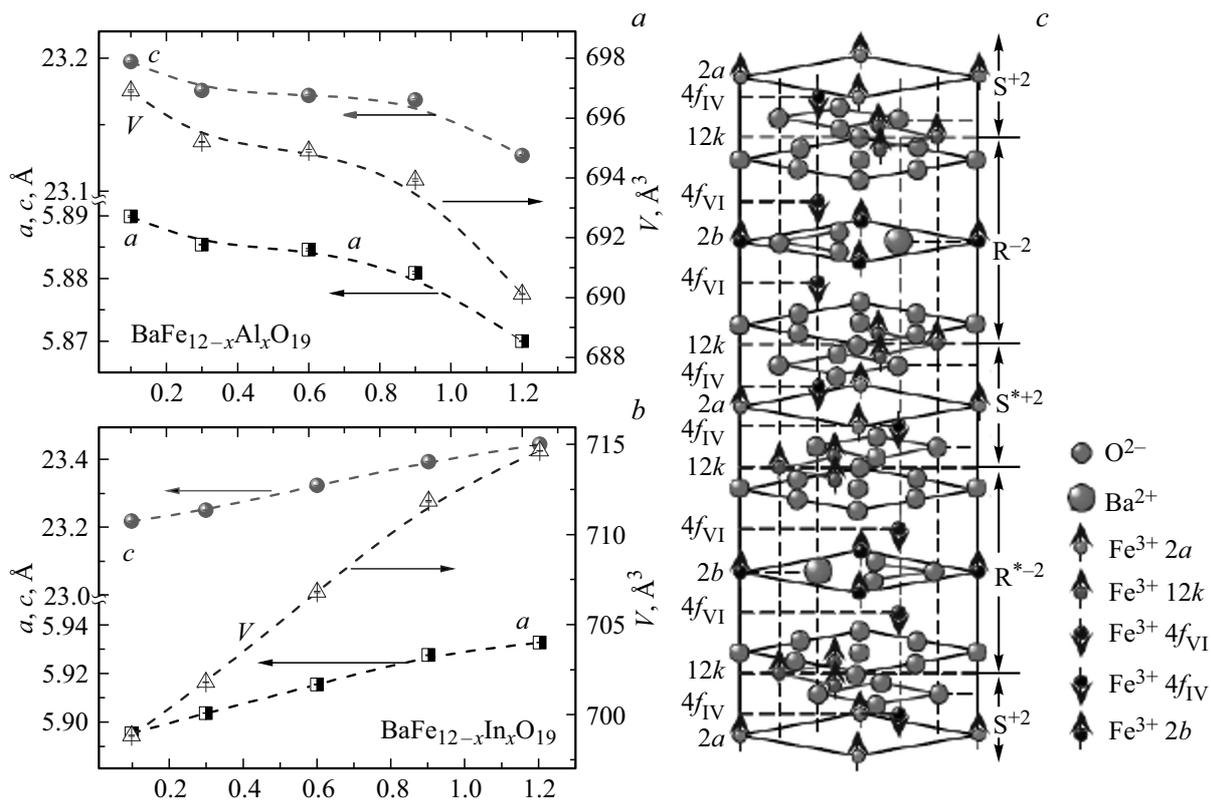


Рис. 2. Модель структурной формулы гексаферрита бария (правый рис.) и концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки (a , c и V) для $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (рис. 2, a), $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (рис. 2, b).

$0.1 \leq x \leq 1.2$. Можно утверждать, что это является результатом замещения ионов железа ионом с большим ионным радиусом — In^{3+} (0.940 Å).

Для определения характера распределения ионов-заместителей в структуре гексаферрита и анализе влияния занятых диамагнитными ионами позиций на интенсивность обменных взаимодействий мы применили мессбауэровскую спектроскопию. На рис. 3 представлены мессбауэровские спектры для $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (рис. 3, a) и $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (рис. 3, b), где $x = 0.1$ и 1.2. Особенности параметров Мессбауэра приведены в таблице. Незамещенный BFO ($x = 0$) имеет 5 секстетов в соответствии с позициями Fe^{3+} (координации кислорода): октаэдрические $12k$, $4f_2$, $2a$, тетраэдрические $4f_1$ и бипирамидальный $2b$. Магнитные поля в ядрах Fe^{57} для всех положений различаются и имеет следующий порядок: $V_{\text{eff}}\text{Fe}(4f_2) > V_{\text{eff}}\text{Fe}(2a) > V_{\text{eff}}\text{Fe}(4f_1) > V_{\text{eff}}\text{Fe}(12k) > V_{\text{eff}}\text{Fe}(2b)$.

Для всех образцов BFDO с $x = 0, 1$ наблюдалось появление нового 6-го секстета. Появление дополнительных новых секстетов, обозначенных как $12k^1$, соответствует искаженному типу подрешетки $12k$. Мы предполагаем, что диамагнитные катионы при малых концентрациях распределяются в $2b$ -позиции, что приводит к ослаблению обменных связей $\text{Fe}^{3+}(2b) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(12k)$ и $\text{Fe}^{3+}(2b) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(2a)$ (за счет фрустрации магнитной

структуры при ослаблении дальнего порядка обменных взаимодействий). В результате этого появляются неэквивалентные положения Fe^{3+} (для $12k$ -позиций) с более низким полем (V_{eff}) в ядрах Fe^{57} . Это соответствует секстету С6 в спектрах для Fe^{3+} ($12k_1$).

Теоретически формирование состояния $12k^1$ могло бы быть возможным в результате распределения катионов D^{3+} в $12k$ -положении, поскольку он строит триады, но общая площадь секстета для С1 ($12k$) и С6 ($12k^1$) не подтверждает это предположение. В то же время площадь секстета, соответствующего позиции $4f_1$, увеличивается. Увеличение площади этого секстета может быть результатом суперпозиции с секстетом $2a$. Распределение катионов в $2b$ -позиции, как было отмечено выше, приводит к ослаблению обменных взаимодействий внутри связи $\text{Fe}^{3+}(2b) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(2a)$, что приводит к неэквивалентному состоянию Fe^{3+} для $2a$ -положения с более низким эффективным полем в ядрах Fe^{57} и с параметрами, аналогичными положению $4f_1$. Частичное совпадение перекрывающихся секстетов подтверждает увеличение ширины линии Fe^{3+} ($4f_1$). Значения поля (V_{eff}) на ядрах Fe^{57} в образцах с малым уровнем замещения ($x = 0.1$) аналогичны значениям в незамещенном гексаферрите при добавлении одного нового значения V_{eff} для $12k^1$. Таким образом, поле в ядрах Fe^{57} при $x = 0.1$ имеет следу-

Параметры мессбауэровской спектроскопии для исследуемых образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1$ и $x = 1.2$)

Образец	Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ , mm/s	Квадрупольное расщепление Δ , mm/s	Магнитные поля B , Т	Компоненты площади S , %
Незамещенный гексаферрит бария					
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{C1}-12k(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.36	0.41	41.2	50.4
	$\text{C2}-4f_2(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.37	0.17	51.6	19.2
	$\text{C3}-4f_1(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}$	0.27	0.2	49.0	18.3
	$\text{C4}-2s(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.33	0	50.5	7
	$\text{C5}-2b(\text{Fe}^{3+})_{\text{V}}$	0.29	2.21	40.1	5.1
Al-замещенный гексаферрит бария					
$\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ $x = 0.1$	$\text{C1}-12k(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.35	0.41	41.3	45.9
	$\text{C2}-4f_2(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.38	0.18	51.4	15.8
	$\text{C3}-4f_1(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}$	0.27	0.21	48.9	23
	$\text{C4}-2a(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.35	0.03	50.6	5.5
	$\text{C5}-2b(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}$	0.29	2.16	40.0	5.9
	$\text{C6}-12k(\text{Fe}^{3+})_{\text{V}}$	0.29	0.36	39.8	3.9
$\text{BaFe}_{10.8}\text{Al}_{1.2}\text{O}_{19}$ $x = 1.2$	$\text{C1}-12k(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.34	0.47	41.5	16.5
	$\text{C2}-4f_2(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.39	0.16	50.3	19.3
	$\text{C3}-4f_1(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}$	0.27	0.26	46.6	20.3
	$\text{C4}-2a(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.33	-0.32	50.6	6.3
	$\text{C5}-2b(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}$	0.26	2.15	38.3	6
	$\text{C6}-12k^1(\text{Fe}^{3+})_{\text{V}}$	0.34	0.42	40.0	27.6
	$\text{C7}-12k''(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.32	0.43	36.7	4
In-замещенный гексаферрит бария					
$\text{BaFe}_{11.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{19}$ $x = 0.1$	$\text{C1}-12k(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.35	0.41	41.1	46.0
	$\text{C2}-4f_2(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.38	0.18	51.3	16.3
	$\text{C3}-4f_1(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}$	0.27	0.19	48.7	22.4
	$\text{C4}-2a(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.35	0.03	50.4	5.0
	$\text{C5}-2b(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}$	0.26	2.16	40.1	4.6
	$\text{C6}-12k'(\text{Fe}^{3+})_{\text{V}}$	0.38	0.51	34.5	5.7
$\text{BaFe}_{10.8}\text{In}_{1.2}\text{O}_{19}$ $x = 1.2$	$\text{C1}-12k(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.34	0.38	39.1	16.1
	$\text{C2}-4f_2(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.40	0.11	48.3	14.6
	$\text{C3}-4f_1(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}$	0.30	0.10	45.9	28.8
	$\text{C4}-2a(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.35	0.32	40.4	9.4
	$\text{C5}-2b(\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}$	0.28	2.31	36.0	3.7
	$\text{C6}-12k^1(\text{Fe}^{3+})_{\text{V}}$	0.34	0.41	33.5	20.6
	$\text{C7}-12k''(\text{Fe}^{3+})_{\text{VI}}$	0.41	-0.48	16.4	6.8

ющий порядок: $V_{\text{eff}}\text{Fe}(4f_2) > V_{\text{eff}}\text{Fe}(2a) > V_{\text{eff}}\text{Fe}(4f_1) > V_{\text{eff}}\text{Fe}(12k) > V_{\text{eff}}\text{Fe}(2b) > V_{\text{eff}}\text{Fe}(12k^1)$.

Но для концентрации $x = 1.2$ мы наблюдали совсем другую картину. Для всех замещенных образцов BFO с $x = 1.2$ наблюдалось появление нового 7-го секстета. Мы предположили, что этот 7-й секстет можно отнести к формированию нового неэквивалентного положения $12k^2$ (также искаженной неэквивалентной подрешетки

$12k$ с разной энергией связи). Это достаточно сложный случай для однозначной интерпретации распределения катионов, но, скорее всего можно предложить следующее объяснение. Для Al-замещенных образцов ($x = 1.2$) мы считаем, что диамагнитные ионы предпочтительно занимают $2b$ - и $12k$ -положения, что приводит к ослаблению и даже разрыву обменных связей $\text{Fe}^{3+}(2b) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(12k)$ и $\text{Fe}^{3+}(2a) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(12k)$.

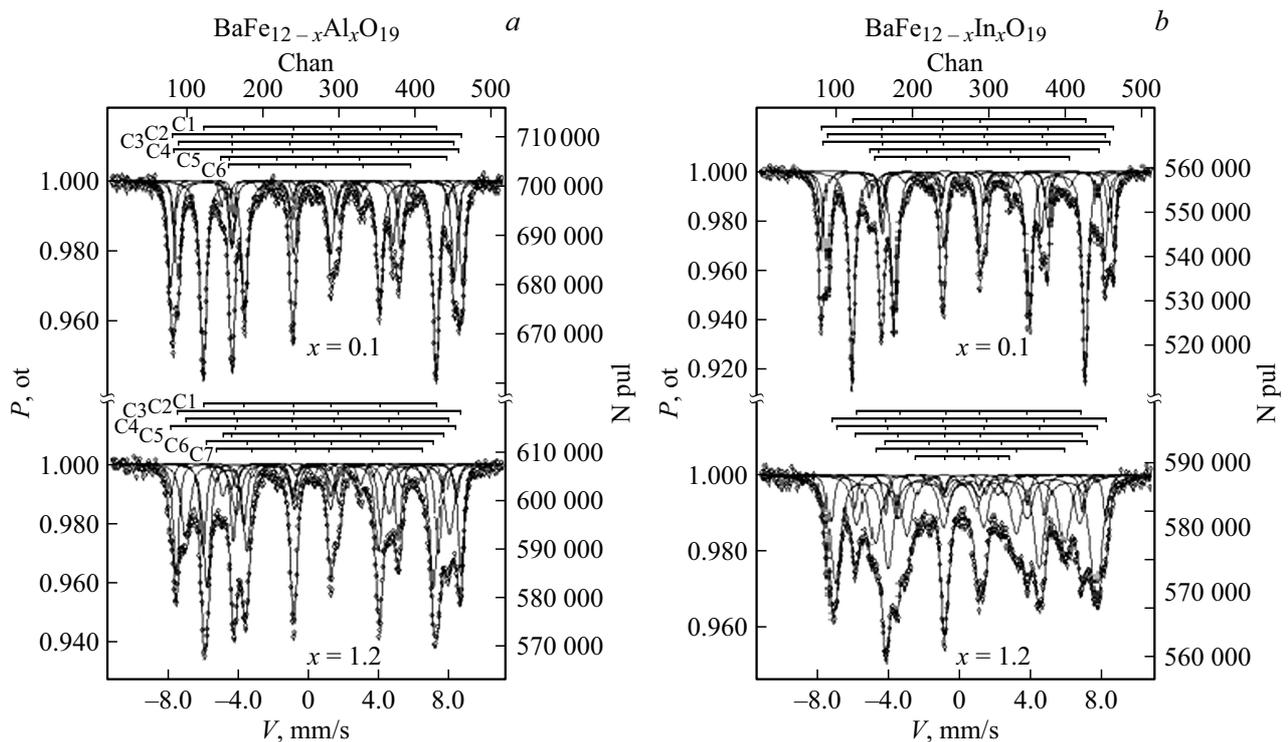


Рис. 3. Данные мессбауэровской спектроскопии для $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ (a) и $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$ (b), где $x = 0.1$ и 1.2 .

Эффективные магнитные поля на ядрах Fe^{57} для $BaFe_{10.8}Al_{1.2}O_{19}$ имеют следующий порядок: $V_{eff}Fe(2a) > V_{eff}Fe(4f_2) > V_{eff}Fe(4f_1) > V_{eff}Fe(12k) > V_{eff}Fe(12k^1) > V_{eff}Fe(2b) > V_{eff}Fe(12k^2)$. В то время, как для In-замещенного образца ($x = 1.2$) мы считаем, что диамагнитные ионы предпочтительно занимают 2b- и 2a-положения и ослабляют порядок обменных взаимодействий в связях $Fe^{3+}(2b)-O-Fe^{3+}(12k)$ и $Fe^{3+}(2b)-O-Fe^{3+}(2a)$. Поля на ядрах Fe^{57} для $BaFe_{10.8}In_{1.2}O_{19}$ располагаются в следующем порядке: $V_{eff}Fe(4f_2) > V_{eff}Fe(4f_1) > V_{eff}Fe(2a) > V_{eff}Fe(12k) > V_{eff}Fe(2b) > V_{eff}Fe(12k^1) > V_{eff}Fe(12k^2)$.

На рис. 4 представлены теоретические данные, которые были рассчитаны в соответствии с формулой (2). Для вычислений поля анизотропии были использованы данные для сферической формы кристаллитов в приближении низкой дисперсии по размерам. Данные рис. 5 подтверждают утверждение о различном влиянии ионов с разным электронным строением на электрофизические свойства (смещение резонансной частоты ЕФМР). Из рисунка можно отметить, что увеличение резонансной частоты ЕФМР (за счет увеличения магнитокристаллической анизотропии — МКА) характерно только для случая с замещением ионами Al^{3+} . Остальные же ионы индуцируют снижение резонансной частоты (f_{res}). Значение МКА для незамененного гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$ составляет 16–17 кОе. Пик резонансной частоты отмечен в области 49-50 GHz. Замещение ионами алюминия индуцирует увеличение МКА для $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ с

16–17 кОе ($x = 0$) до 23 кОе ($x = 1.2$). Это может быть объяснено ослаблением межрешеточного обменного взаимодействия $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ за счет фрустрации магнитной структуры. В соответствии с данными мессбауэровской спектроскопии ослабление предпочтительно будет отмечено для взаимодействия позиций 2b, 2a и 12k (ослабление дальнего порядка обменных взаимодействий связи $Fe^{3+}(2b)-O-Fe^{3+}(12k)$). В зависимости от концентрации ионов алюминия будет наблюдаться конкуренция ослабления связей между $Fe^{3+}(2b)-O-Fe^{3+}(2a)$ (для $x \leq 0.6$) и

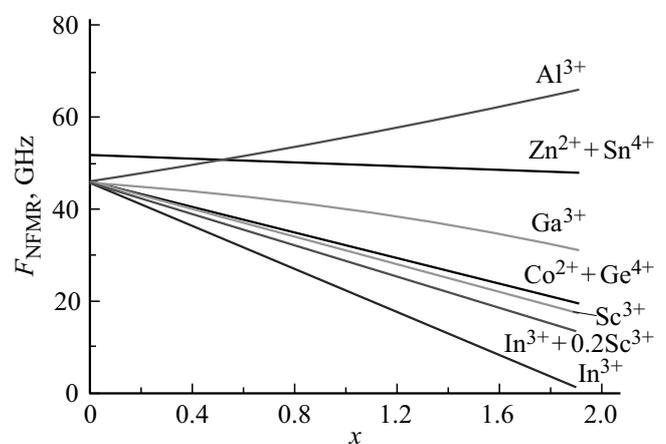


Рис. 4. Теоретические рассчитанные зависимости частоты ЕФМР для гексаферритов бария с замещением различными ионами.

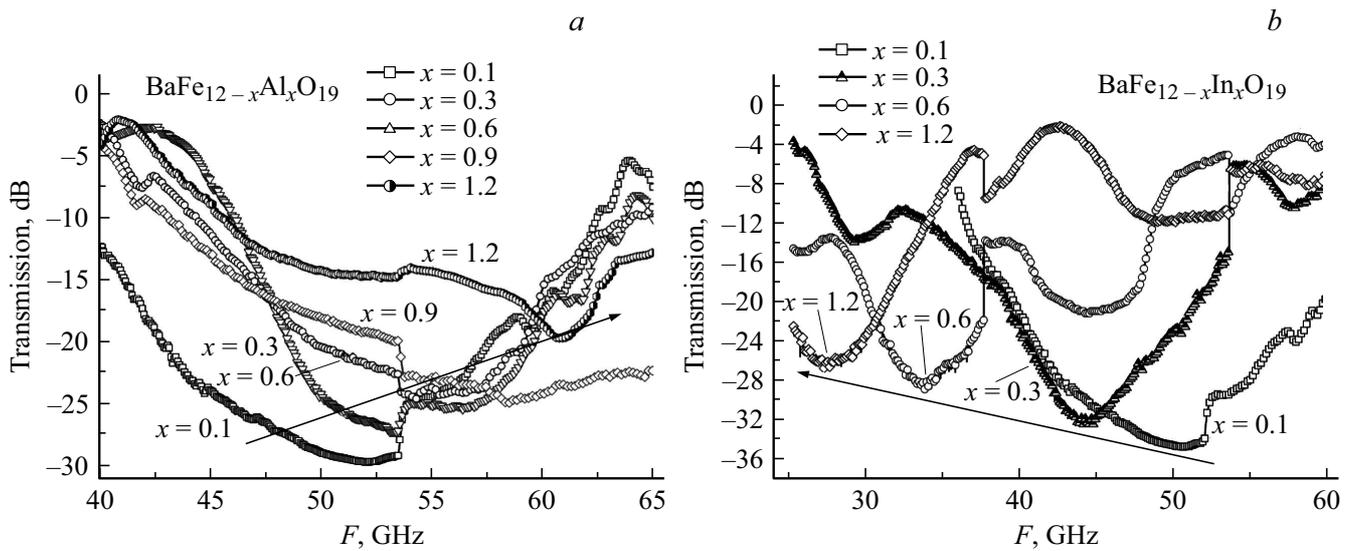


Рис. 5. Частотные зависимости коэффициента пропускания для образцов с различной концентрацией катионов Al^{3+} (a) и In^{3+} (b), где $0.1 \leq x \leq 1.2$.

$\text{Fe}^{3+}(2a) - \text{O} - \text{Fe}^{3+}(12k)$ (для $0.6 < x \leq 1.2$). Замещение ионами In^{3+} приводит к снижению величины МКА для $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ с 16–17 кОе ($x = 0$) до 10–11 кОе ($x = 1.2$), что также может быть объяснено ослаблением межрешеточного обменного взаимодействия $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ за счет фрустрации магнитной структуры. Но особенности межподрешеточного обменного взаимодействия для объяснения микроволновых характеристик должны быть проанализированы с позиции анализа электронного строения диамагнитных ионов и влияния энергии кристаллического поля.

На рис. 5 показаны спектры передачи (пропускания) ЭМИ через образцы с различной концентрацией катионов Al^{3+} (рис. 5, a) и In^{3+} (рис. 5, b). На рис. 6 представлены концентрационные зависимости амплитудно-частотных характеристик электромагнитных свойств для образцов гексаферрита бария с замещением ионами Al^{3+} (рис. 6, a) и In^{3+} (рис. 6, b).

В диапазоне частот 20–65 GHz для всех образцов наблюдается наиболее интенсивное снижение передачи из-за процессов поглощения (вызванное явлением ЕФМР). Значение абсцисс глобального минимума спектра передачи ЭМИ определяет резонансную частоту (f_{res}). Значение ординаты глобального минимума спектра передачи ЭМИ определяет резонансную амплитуду (A_{res}) процесса поглощения.

Для Al-замещенных образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ было отмечено увеличение f_{res} при увеличении концентрации ионов Al^{3+} . Пик резонансной частоты (f_{res}) сдвигался от 51 GHz до 61 GHz в диапазоне концентраций от $x = 0.1$ до $x = 1.2$ соответственно (рис. 6, b). Результаты были в хорошем соответствии с теоретическими данными, полученными при численном расчете с использованием формулы (2).

Таким образом, увеличение концентрации ионов Al^{3+} приводит к уменьшению амплитуды (A_{res}) с -29.5 dB до -20 dB (рис. 6, a). Для In-замещенных образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ было отмечено уменьшение f_{res} при увеличении концентрации ионов In^{3+} . Пик резонансной частоты сдвигался с 50.5 GHz до 27 GHz в диапазоне концентраций от $x = 0.1$ до $x = 1.2$ соответственно (рис. 6, d). Результаты эксперимента также были в хорошем соответствии с теоретическим расчетом. Некоторое отклонение от линейной зависимости на частотных зависимостях для концентрации $x \geq 0.9$ может быть связано с внутренним микронапряжением (микродоформации в кристаллитах из-за большого ионного радиуса In^{3+}). Амплитуда A_{res} уменьшалась с -34.9 dB до -26.9 dB в том же диапазоне концентраций соответственно (рис. 6, c).

Влияние внешнего магнитного поля на амплитудно-частотные характеристики исследуемых образцов отражает рис. 7.

Выше было отмечено, что наложение энергии внешнего магнитного поля способно приводить к увеличению МКА и соответственно смещать частоту ЕФМР в область больших частот. При исследовании образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (рис. 7, a) и $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (рис. 7, b) показано практически линейное увеличение МКА и как следствие линейное смещение резонансной частоты (f_{res}) в область более высоких частот. Энергия внешнего магнитного поля увеличивает интенсивность внутриподрешеточных обменных взаимодействий, что увеличивает резонансную частоту спиновой прецессии. Возможность контролируемого управления амплитудно-частотными характеристиками посредством не только изменения химического состава, но и внешними магнитными полями открывает

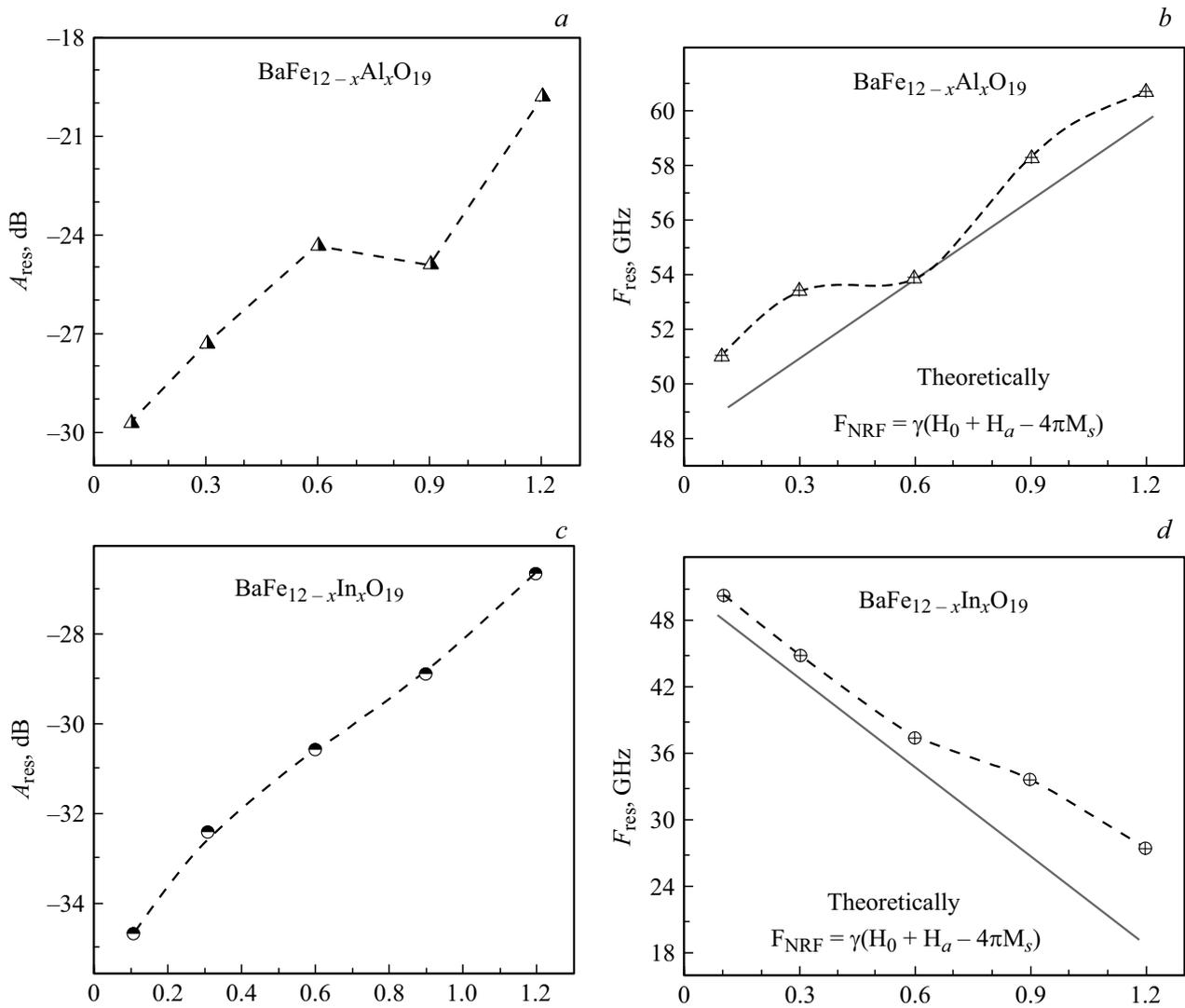


Рис. 6. Концентрационные зависимости резонансной амплитуды (A_{res}) и резонансной частоты (f_{res}) для образцов твердых растворов гексаферрита бария с замещением ионами Al^{3+} (a, b) и In^{3+} (c, d) в диапазоне концентраций $0.1 \leq x \leq 1.2$.

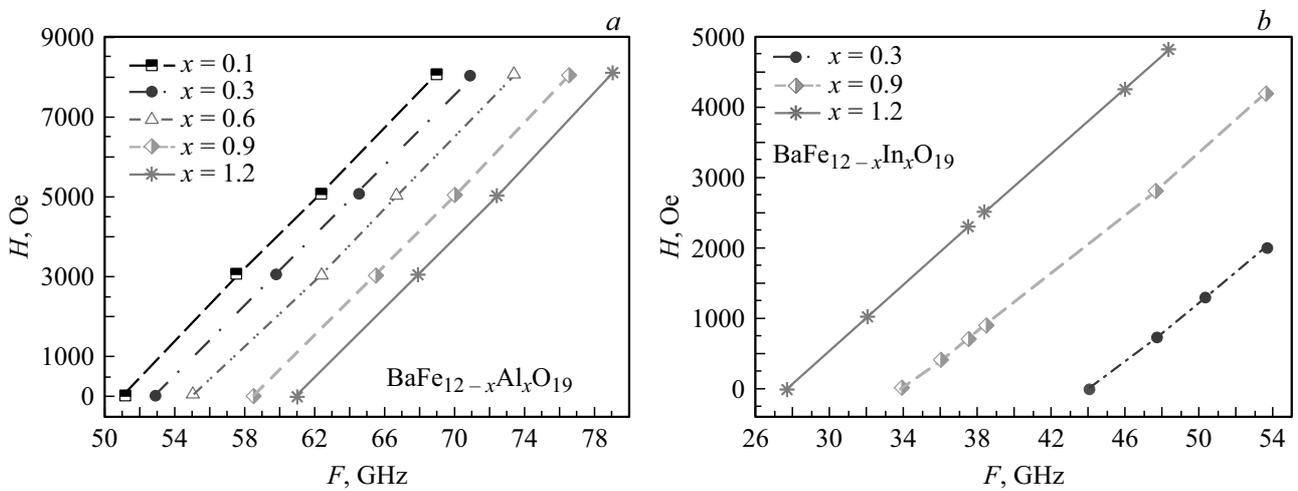


Рис. 7. Зависимость резонансной частоты ЕФМР от внешнего магнитного поля для образцов твердых растворов гексаферрита бария с замещением ионами Al^{3+} (a) и In^{3+} (b) в диапазоне концентраций $0.1 < x < 1.2$.

серьезные перспективы для использования на практике данных материалов.

При поиске материалов, которые эффективно работают в микроволновом диапазоне, наибольший интерес представляет область, вызванная ЕФМР. Ферромагнитный резонанс приводит к потерям энергии электромагнитного поля, которые являются результатом ряда процессов при прецессии спинов катионов для ферро- или ферримангнетиков, связанных с дополнительными флуктуациями узлов кристаллической решетки. Прецессия спина при ЕФМР происходит под влиянием внутренних локальных магнитных полей в результате собственной магнитной анизотропии. Вектор намагниченности прецессирует вокруг оси легкого намагничивания. Физические принципы, ответственные за потери ЕФМР, те же, что и при индуцированном ферромагнитном резонансе. Это дополнительные флуктуации участков кристаллической решетки гексаферрита под влиянием спиновых волн. Взаимодействие спиновых волн с кристаллической решеткой приводит к тому, что часть энергии внешнего поля, возбуждающая тепловую спиновую прецессию и, следовательно, спиновые волны, превращается в тепловые флуктуации решетки. При этом частота ЕФМР определяется как энергией вращения вектора намагниченности в плоскости легкого намагничивания, так и энергией вращения из этой плоскости.

4. Заключение

Основная цель работы заключалась в проведении исследований корреляции химического состава, структуры и микроволновых характеристик твердых растворов гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) с замещением диамагнитными ионами Al^{3+} и In^{3+} . Это потребовало прецизионных исследований методами порошковой дифракции, мессбауэровской спектроскопии и высокочастотных измерений коэффициентов пропускания. Методом порошковой дифракции было показано, что зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации тесно связана с эффективным ионным радиусом ионов-заместителей ($\text{Al}^{3+} - 0.540 \text{ \AA}$ и $\text{In}^{3+} - 0.940 \text{ \AA}$). Характер распределения диамагнитных ионов определялся методом мессбауэровской спектроскопии. Показано, что распределение диамагнитных ионов в малых концентрациях ($x < 0.3$) носят схожий характер для Al- и In-замещенных составов. При увеличении концентрации ионов-заместителей характер распределения отличен для Al-замещенных и In-замещенных образцов. Это обстоятельство по-разному отражается на ослаблении межподрешеточных обменных взаимодействий в цепочках $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ за счет различных механизмов фрустрации магнитной структуры. Показано, что уровень концентрационного замещения и природа иона-заместителя по-разному влияют на амплитудно-частотные характеристики твердых растворов гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) с Al^{3+} и In^{3+} .

Потери энергии ЭМИ при взаимодействии с исследуемыми образцами обусловлены процессами поглощения за счет естественного ферромагнитного резонанса. В основе данных процессов лежит изменение магнито-кристаллической анизотропии при изменении химического состава. Для Al-замещенных составов отмечено практически линейное увеличение резонансной частоты (f_{res}) при снижении резонансной амплитуды (A_{res}). Для In-замещенных образцов, напротив, отмечено резкое снижение резонансной частоты, что обусловлено снижением магнито-кристаллической анизотропии при фрустрации магнитной структуры. Дополнительный вклад в поле анизотропии может быть обусловлен возникновением внутренних микронапряжений и микродеформаций. Изменение анизотропии было объяснено ослаблением интенсивности межподрешеточных сверхобменных взаимодействий. Было показано, что энергия внешнего магнитного поля практически линейно смещает резонансную частоту в область более высоких частот, что объясняется дополнительным энергетическим вкладом в рост МКА.

Результаты исследований микроволновых характеристик в частотном диапазоне 20–65 GHz представляют большой интерес с практической точки зрения за счет возможности контролируемого управления электродинамическими характеристиками как путем изменения химического состава гексагонального феррита, так и воздействием внешнего магнитного поля.

Авторы выражают глубокую благодарность А.М. Балагурову за помощь в интерпретации экспериментальных данных.

Список литературы

- [1] V. Adelskold. *Avk. Miner. A* **1**, 12 (1938).
- [2] S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina. *Dalton Transactions* **46**, 9010 (2017).
- [3] O.P. Aleshko-Ozhevskii, R.A. Sizov, I.I. Yamzin, V.A. Lubimtsev. *JETP* **28**, 425 (1969).
- [4] L. Wang, H. Yu, X. Ren, G. Xu. *J. Alloys Compd.* **588**, 212 (2014).
- [5] P. Meng, K. Xiong, L. Wang, S. Li, Y. Cheng, G. Xu. *J. Alloys Compd.* **628**, 75 (2015).
- [6] V.A. Turchenko, A.V. Trukhanov, I.A. Bobrikov, S.V. Trukhanov, A.M. Balagurov. *Crystallogr. Rep.* **60**, 629 (2015).
- [7] A.V. Trukhanov, L.V. Panina, S.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, M. Salem. *Chin. Phys., B* **25**, 016102-6 (2016).
- [8] D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, M. Bischoff, N.S. Perov, A.S. Semisalova, I.V. Krivtsov, L.I. Isaenko, G.G. Mikhailov, R. Niewa. *J. Alloys Compd.* **615**, 1043 (2014).
- [9] A.M.Y. El-Lawindy, S.A. Mansour, M. Hafiz, H.H. Hassan, A.A. Ali. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **7**, 868 (2010).
- [10] X. Liu, J. Wang, L.M. Gan, S.C. Ng, J. Ding. *J. Magn. Mater.* **184**, 344 (1998).
- [11] E. Richter, T.J.E. Miller, T.W. Neumann, T.L. Hudson. *IEEE Trans. Industry Appl.* **1A-21**, 644 (1985).

- [12] Q.A. Pankhurst, R.S. Pollard. *J. Phys.: Condens. Mater.* **5**, 8487 (1993).
- [13] Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 257201-4 (2010).
- [14] B. Warcholinski, A. Gilewicz, T.A. Kuznetsova, T.I. Zubar, S.A. Chizhik, S.O. Abetkovskaia, V.A. Lapitskaya. *Surf. Coatings Technol.* **117**, 319 (2017).
- [15] E.V. Sadyrin, B.I. Mitrin, S.M. Aizikovich, T.I. Zubar. *Mater. Phys. Mech.* **28**, 1 (2016).
- [16] G. Tan, X. Chen. *J. Magn. Magn. Mater.* **327**, 87 (2013).
- [17] A.V. Trukhanov, V.O. Turchenko, I.A. Bobrikov, S.V. Trukhanov, I.S. Kazakevich, A.M. Balagurov. *J. Magn. Magn. Mater.* **253**, 393 (2015).
- [18] A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, L.V. Panina, V.G. Kostishyn, D.N. Chitanov, I.S. Kazakevich, An.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, M. Salem. *Ceram. Int.* **43**, 5635 (2017).
- [19] S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.G. Kostishin, L.V. Panina, I.S. Kazakevich, V.A. Turchenko, V.V. Kochervinskiy. *JETP Lett.* **103**, 100 (2016).
- [20] A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, V.G. Kostishin, L.V. Panina, M.M. Salem, I.S. Kazakevich, V.A. Turchenko, V.V. Kochervinskii, D.A. Krivchenya. *Phys. Solid State* **59**, 4, 737, (2017)
- [21] L. Li, K. Chen, H. Liu, G. Tong, H. Qian, B. Hao. *J. Alloys Compd.* **11**, 557 (2013).
- [22] N. Velhal, G. Kulkarni, D. Mahadik, P. Chowdhury, H. Barshilia, V. Puri. *J. Alloys Compd.*, **682**, 730 (2016).
- [23] L.I. Krenev, E.V. Sadyrin, S.M. Aizikovich, T.I. Zubar. *Springer Proc. Phys.* **193**, 184 (2017).
- [24] B. Warcholinski, A. Gilewicz, O. Lupicka, A.S. Kuprin, G.N. Tolmachova, V.D. Ovcharenko, I.V. Kolodiy, M. Sawczak, A.E. Kochmanska, P. Kochmanski, T.A. Kuznetsova, T.I. Zubar, A.L. Khudoley, S.A. Chizhik. *Surf. Coatings Technol.* **920**, 309 (2016).
- [25] F.A. Miranda, F.W. Van Keuls, R.R. Romanofsky. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **48**, 1181 (2000).
- [26] J.-S. Kim, Y.-H. Lee, B. Lee, J.-C. Lee, J.J. Choi, J.Y. Kim. *J. Electrical Eng. Technology* **9**, 1, 273, (2014).
- [27] L. Vovchenko, L. Matzui, O. Brusylovets, V. Oliynyk, V. Launets, A. Shames, O. Yakovenko, N. Skoryk. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech* **47**, 2–3, 139 (2016).
- [28] D. Chen, Y. Liu, Y. Li, K. Yang, H. Zhang. *J. Magn. Magn. Mater.* **37–38**, 65 (2013)
- [29] T. Kuznetsova, T. Zubar, S. Chizhik, A. Gilewicz, O. Lupicka, B. Warcholinski. *J. Mater. Eng. Perform.* **25**, 5450 (2016).
- [30] V. Zavaleyev, J. Walkowicz, T. Kuznetsova, T. Zubar. *Thin Solid Films* **153**, 638 (2017).
- [31] D.A. Vinnik, A.B. Ustinov, D.A. Zherebtsov, V.V. Vitko, S.A. Gudkova, I. Zakharchuk, E. Lähderanta, R. Niewa. *Ceram. Int.* **41**, 12728 (2015).
- [32] S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.O. Turchenko, V.G. Kostishin, L.V. Panina, I.S. Kazakevich, A.M. Balagurov. *J. Magn. Magn. Mater.* **417**, 130 (2016).
- [33] S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, An.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, D.I. Tishkevich, E.L. Trukhanova, V.V. Oleynik, O.S. Yakovenko, L.Yu. Matzui, D.A. Vinnik. *J. Magn. Magn. Mater.* **442**, 300 (2017).
- [34] T.A. Kuznetsova, T.I. Zubar, V.A. Lapitskaya, K.A. Sudzilouskaya, S.A. Chizhik, A.L. Didenko, V.M. Svetlichnyi, M.E. Vylegzhanina, V.V. Kudryavtsev, T.E. Sukhanova. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **256**, 1 (2017).
- [35] S. Kuprin, T.A. Kuznetsova, A. Gilewicz, G.N. Tolmachova, V.D. Ovcharenko, S.O. Abetkovskaia, T.I. Zubar, A.L. Khudoley, S.A. Chizhik, O. Lupicka, B. Warcholinski. *Probl. At. Sci. Technol.* **6106**, 147 (2016).
- [36] A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, L.V. Panina, V.G. Kostishyn, I.S. Kazakevich, An.V. Trukhanov, E.L. Trukhanova, V.O. Natarov, V.A. Turchenko, M.M. Salem, A.M. Balagurov. *J. Magn. Magn. Mater.* **426**, 487 (2017).
- [37] S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, An.V. Trukhanov, E.L. Trukhanova, D.I. Tishkevich, V.M. Ivanov, T.I. Zubar, M. Salem, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, D.A. Vinnik, S.A. Gudkova. *Ceram. Int.* **44**, 290 (2018).
- [38] H.M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [39] <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>

Редактор Т.Н. Василевская