

04,05

## Влияние замещения ионами $\text{Bi}^{3+}$ на структурно-фазовое состояние и особенности магнитной структуры твердого раствора $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$

© А.В. Труханов<sup>1,2</sup>, С.В. Труханов<sup>1,2</sup>, В.В. Коровушкин<sup>2</sup>, В.Г. Костишин<sup>2</sup>, В.А. Турченко<sup>3</sup>, Т.И. Зубарь<sup>1</sup>, D. Sangaa<sup>4</sup>, Н.В. Абметко<sup>1</sup>, И.А. Греков<sup>1,5</sup>, Д.Б. Мигас<sup>5</sup>, Д.И. Тишкевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Россия

<sup>3</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

<sup>4</sup> Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, Mongolia, 210651, Ulaanbaatar, Enkhtaivan av., 54B

<sup>5</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

E-mail: truhanov86@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 июня 2023 г.

В окончательной редакции 11 июля 2023 г.

Принята к публикации 12 июля 2023 г.

Представлены результаты исследований особенностей фазового состава, кристаллической и магнитной структуры  $\text{Bi}$ -замещенного гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$ ) методами мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового анализа, а также анализа изображений сканирующей электронной микроскопии. Методом твердофазных реакций с двойным отжигом (при  $T = 1100^\circ\text{C}$  в течение 6 h) и промежуточным разломом (в течение 0.5 h) синтезированы образцы  $\text{Bi}$ -замещенных гексаферритов —  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  (где  $x = 0.1; 0.3; 0.6; 0.9$  и  $1.2$ ). Рентгенофазовый анализ позволил установить предел замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Bi}^{3+}$ . Было показано, что при малом уровне замещения ( $x \leq 0.3$ ) не обнаружено примесных фаз и образцы характеризуются однофазным состоянием с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$ . При увеличении степени замещения ( $x > 0.3$ ) отмечено формирование примесных фаз, что может быть объяснено затруднениями диффузии ионов в процессе твердофазного синтеза, а также формированием дефектов в структуре магнетоплюмбита за счет большого ионного радиуса  $\text{Bi}^{3+}$ . В качестве примесных фаз в исследуемых составах ( $x > 0.3$ ) отмечены:  $\text{BiFeO}_3$  (Пр. Гр.  $Pnma$ );  $\text{BiO}_2$  (Пр. Гр.  $Fm\bar{3}m$ );  $\text{BaBi}_2\text{O}_6$  (Пр. Гр.  $R\bar{3}$ ) и  $\text{BaO}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_{2.16}$  (Пр. Гр.  $Im\bar{3}m$ ). Содержание основной фазы (Пр. Гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ ) при этом снижается от 95.11 до 88.27 vol.% при увеличении  $x$  от 0.6 до 1.2 соответственно. Анализ, выполненный методом мессбауэровской спектроскопии показал — все ионные  $\text{Fe}$  имеют заряд  $3+$ . А все параметры лежат в пределах значений, характерных для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  соответствующих координации полиэдров: 12k, 4f2, 2a — октаэдры, 4f1 — тетраэдр, и 2b — бипирамида. Можно выделить небольшое монотонное уменьшение лишь для позиции 12k. Анализ СЭМ-снимков показал рост среднего размера частиц до 10 nm, в зависимости от концентрации оксида висмута при синтезе гексаферрита.

**Ключевые слова:** гексаферриты, диамагнитное замещение, оксид висмута, мессбауэровская спектроскопия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56148.104

### 1. Введение

Гексаферриты М-типа, с общей формулой  $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$  (где А —  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  или  $\text{Pb}^{2+}$ , а В —  $\text{Fe}^{3+}$  или ионы-заместители), нашли широкое применение в при производстве постоянных магнитов, интерференционных фильтров, радиопоглощающих покрытий, устройств крайне высоких и сверхвысоких частот [1–8], а также возможность использования в спинтронике [9–13], благодаря своим свойствам: не токсичность, простота синтеза, химическая стабильность, магнитным, диэлектрическим и микроволновым свойствам [14–17]. Магнитные свойства гексаферритов бария зависят как от вида изоморф-

ной примеси, так и ее количества в структуре, что создает возможность не только изучать их свойства, но и синтезировать образцы с заданными характеристиками для практического использования.

Гексаферриты М-типа имеют кристаллическую структуру, изоморфную природному минералу — магнетоплюмбиту  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , которая впервые была изучена Адельскольдом [18]. Ионы железа в структуре гексаферрита с такой структурой локализованы в пяти неэквивалентных кристаллографических положениях: 2a, 2b, 4f<sub>1</sub>, 4f<sub>2</sub> и 12k. Из них 2a, 4f<sub>2</sub> и 12k являются октаэдрическими, 4f<sub>1</sub> — тетраэдрической, а 2b образует бипирамиду. Полиэдры 4f<sub>1</sub> и 2a расположены в шпинельном бло-

ке (S),  $4f_2$  и 2b в гексагональном (R), а 12k на границе шпинельного и гексагонального блоков (RS) [19].

В незамещенном гексаферрите  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  выполняется коллинеарная магнитная структура, в которой магнитные моменты позиций 12k, 2a и 2b направлены в одну сторону, а  $4f_1$  и  $4f_2$  в другую, антипараллельно [20], что приводит к нескомпенсированному антиферромагнетизму (ферримагнетизму). Ослабление этих взаимодействий за счет замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  обеих групп немагнитными и/или слабомагнитными ионами металла приводит к уменьшению результирующего магнитного момента и может привести к неколлинеарной магнитной структуре [21]. Так, ранее были проведены исследования, посвященные отклонению от строгой коллинеарности в направлении векторов магнитных моментов для простых и многокомпонентных оксидов:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [22],  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [23,24],  $\text{CrFe}_2\text{O}_4$  [25],  $\text{CrO}_2$  [26],  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Dy}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{12}$  [27]. Также ранее были проведены исследования, продемонстрировавшие неколлинеарную магнитную структуру для Sc-замещенных гексагональных ферритов [28]. Было показано, что отклонения от коллинеарности в условиях химического замещения ионов железа были наиболее существенными в поверхностном слое зерна на толщинах в несколько нм (что может быть обусловлено дефектами на поверхности).

Для контролируемого изменения магнитных и электрических свойств используется принцип изменения химического состава гексаферрита. В основном большинство исследований направлено на исследования замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами металлов с близким ионным радиусом и степенью окисления 3+, поскольку при этом зарядовый баланс реализуется довольно легко (сохранение закона электронейтральности) [29,30].

Научная идея исследований заключается в определении характера распределения ионов-заместителей с большим ионным радиусом (на примере ионов  $\text{V}^{3+}$ ) в матрице гексагонального феррита и в установлении влияния степени замещения на особенности структурно-фазового состава, магнитных и микроволновых характеристик. Существуют две гипотезы о характере распределения ионов-заместителей с большим радиусом в структуре гексаферрита. Так, по одной из гипотез, замещение должно осуществляться в В-позициях (путем замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ). По второй гипотезе замещение должно происходить в А-позициях ( $\text{V}^{3+}$  может замещать соразмерный ион  $\text{Ba}^{2+}$ ), что должно приводить к нарушению зарядового баланса и к частичной зарядовой трансформации  $\text{Fe}^{3+}$  в состояние  $\text{Fe}^{2+}$  для сохранения электронейтральности. В данной ситуации магнитные, электрические и микроволновые свойства могут быть подвержены влиянию двух конкурирующих факторов — влияние энергии кристаллического поля и влияние спинового состояния ионов железа. Замещение ионов в А-позициях может приводить не только к фрустрации магнитной структуры, но и к формированию смешанного валентного состояния ионов железа (количество ионов

$\text{Fe}^{2+}$  прямо пропорционально уровню концентрационного замещения ионами висмута). Следует отметить, что в гексаферритах со смешанным валентным состоянием теоретически должны наблюдаться аномальные эффекты зарядового и спинового упорядочения. Так для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  может быть зафиксирован кроссовер спиновых состояний. Кроссовер спиновых состояний — квантовомеханический эффект. Ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$  содержат шесть электронов на d-оболочке ( $3d^6$ ). В зависимости от соотношения расщепления в локальном кристаллическом поле  $D_{cf}$  между  $t_{2g}$  и  $e_g$  уровнями и энергии Хунда  $J_h$  для наиболее распространенного  $\text{Fe}^{2+}$  иона возможны две устойчивые спиновые конфигурации. Низкоспиновая конфигурация (Low Spin — LS,  $6t_{2g}-0e_g$ ,  $S=0$ ) и высокоспиновая конфигурация (High Spin — HS,  $4t_{2g}2e_g$ ,  $S=2$ ). Существуют теоретические предположения о возможном промежуточном состоянии — конфигурация с промежуточным спином (Intermediate Spin — IS,  $5t_{2g}-1e_g$ ,  $S=1$ ). Расщепление в кристаллическом поле полностью определяется кислородным окружением ионов железа в октаэдрической координации и реализуется высокоспиновое состояние ( $S=2$ )  $\text{Fe}^{2+}$  иона, что вызывает искажение в расположении лигандов. Локальные искажения в кристаллической структуре могут приводить не только к изменению параметров обменного взаимодействия (при изменении длин связей Fe—O и валентных углов Fe—O—Fe), но приводить к формированию ненулевого дипольного момента (спонтанной диэлектрической поляризации). При увеличении  $D_{cf}$  может быть реализовано устойчивое низкоспиновое состояние ( $S=0$ ). Возможность реализации состояния с промежуточным спином ( $S=1$ ) активно обсуждается в настоящее время, причем соответствующие вычисления предполагают учет спин-орбитального взаимодействия и квантовой нестабильности как в  $t_{2g}$  так и в  $e_g$  сегментах  $3d$ -оболочки.

Известны работы, в которых проводились исследования свойств гексаферритов с замещением ионами  $\text{V}^{3+}$  [31–35]. В этих работах представлены вышеописанные подходы (когда висмут может замещать как ионы бария в А-позициях, так и ионы железа в В-позициях). Так, в работе [31] было предположено, что ионы  $\text{V}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Ba}^{2+}$ , но в работе [32] авторы предполагают, что основное замещение идет по  $\text{Fe}^{3+}$ . Также в работе [32] авторы считают, что висмут замещает железо в именно в положениях  $4f_1$  или  $4f_2$ , что является причиной увеличения  $M_S$  SrM на 1.1% и 3.3% и среднего размера зерна в зависимости от концентрации  $\text{V}_2\text{O}_3$  при синтезе гексаферритов. В работе [33] также отмечен рост среднего размера зерна и уменьшение однородности в распределении зерен по размеру, в зависимости от концентрации оксида висмута при синтезе. Все синтезированные образцы SrM являлись однофазными (JCPDF # 33-1340). Также было показано, что при малых концентрациях оксида висмута при синтезе гексаферрита обнаружены примесные фазы гематита. Авторы связывают это явление результатом конкурирующей ре-

акции, которая зависит не только от замещения, но и от типа органической матрицы, используемой при синтезе образцов золе-гель методом. Также в ряде работ [34,35] тоже отмечен рост частиц гексаферрита при замещении ионов железа на ионы висмута. Однако, на сегодняшний момент нет четкого понимания механизма замещения большими ионами висмута в структуре гексаферрита, а также отсутствуют систематические данные о корреляции химического состава (концентрация ионов  $\text{Bi}^{3+}$ ), структурно-фазовых особенностей и магнитной структуры твердого раствора  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$ ). В связи с этим целью настоящей работы было изучение влияния концентрации оксида висмута при синтезе гексаферрита бария М-типа на фазовый состав, особенности кристаллической структуры, микроструктуру зерен и магнитную структуру твердого раствора Bi-замещенных гексаферритов бария М-типа.

## 2. Методика синтеза и методы исследования

Объектами исследования являются поликристаллические образцы гексаферрита бария с замещением ионами  $\text{Bi}^{3+}$  —  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  (где  $x = 0.1; 0.3; 0.6; 0.9; 1.2$ ). Образцы были синтезированы по керамической технологии (методом твердофазных реакций) из исходных оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и карбоната  $\text{BaCO}_3$  квалификации „ОСЧ“. Расчет навесок проводился в приближении, что ионы  $\text{Bi}^{3+}$  должны замещать ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Смесь оксидов и карбоната, взятых в строго стехиометрическом соотношении, подвергалась гомогенизации в течение 0.5 h в шаровой мельнице с добавлением спирта, затем компактизации и синтезирующему обжигу на воздухе при  $1100^\circ\text{C}$  (6 h). Далее спеченные образцы механически измельчались (в шаровой мельнице с последующим просевом через сито), прессовались еще раз, а затем вновь спекались при  $1100^\circ\text{C}$  (6 h). После каждого спекания образцы медленно охлаждались в печи ( $\sim 100^\circ/\text{h}$ ) [36]. Структурно-фазовый анализ объектов исследований был выполнен методом дифракции рентгеновских лучей в  $\text{Co-K}_\alpha$ -излучении. Режим сканирования по точкам, диапазон углов  $2\theta$ : 20–80 градусов, шаг 0.03. Обработка данных рентгеновских снимков была проведена в рамках полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [37]. Магнитная структура объектов исследований была выполнена методом мессбауэровской спектроскопии на спектрометре Ms-1104 Em при комнатной температуре. Источником  $\gamma$ -излучения служил  $\text{Co}^{57}$  в матрице родия. Изомерный (химический) сдвиг рассчитывался относительно  $\alpha$ -Fe. Обработка спектров проводилась по программе „Univem Ms“, показывающая лучшую сходимость экспериментального спектра и модели разложения по параметру  $\min \chi^2$  и их разности.

Микроструктура объектов исследований была проанализирована на основании изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

с использованием СЭМ Carl Zeiss EVO10. Для распределения частиц объектов исследования по размеру измерялся эквивалентный диаметр. Процент занимаемой площади ( $P$ ) рассчитывался по следующей формуле [38]:

$$P = \frac{\pi d_i^2 n_i}{4 S} \times 100\%,$$

где  $d_i$  — размер (диаметр эквивалентного круга) частицы,  $S$  — полная площадь всех частиц на изображении,  $n_i$  — количество частиц  $i$ -го размера.

## 3. Результаты и обсуждения

### 3.1. Фазовый состав и кристаллическая структура

На рис. 1 представлены спектры рентгеновской дифракции объектов исследований. В результате анализа спектров рентгеновской дифракции гексаферритов бария в системе  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  (где  $x = 0.1; 0.3; 0.6; 0.9$  и  $1.2$ ) было отмечено, что составы с малой концентрацией ионов висмута ( $x \leq 0.3$ ) являются полностью однофазными и могут быть описаны в рамках Пр.Гр.  $P6_3/mmc$  с двумя формульными единицами на элементарную ячейку ( $Z = 2$ ). При увеличении концентрации ионов висмута ( $x > 0.6$ ), было отмечено появление примесных фаз. Так, для состава  $x = 0.6$  содержание объемной фракции основной фазы (Пр.Гр.  $P6_3/mmc$  № 194) снижается до 95.11 vol.%. Отмечено наличие двух примесных фаз состава  $\text{BiFeO}_3$  (Пр.Гр.  $Pnma$  № 62) — 3.45 vol.% и  $\text{BiO}_2$  (Пр.Гр.  $Fm-3m$  № 225) — 1.44 vol.%. Для состава  $x = 0.9$  содержание объемной фракции основной фазы (Пр.Гр.  $P6_3/mmc$  № 194) снижается до 93.48 vol.%. Отмечено наличие двух примесных фаз состава  $\text{BiFeO}_3$  (Пр.Гр.  $Pnma$  № 62) — 4.65 vol.%;  $\text{BaBi}_2\text{O}_6$  (Пр.Гр.  $R-3$  № 148) — 0.4 vol.% и  $\text{BiO}_2$  (Пр.Гр.  $Fm-3m$  № 225) — 1.41 vol.%. Для состава  $x = 1.2$  содержание объемной фракции основной фазы (Пр.Гр.  $P6_3/mmc$  № 194) снижается до 88.27 vol.%. Отмечено наличие двух примесных фаз состава  $\text{BiFeO}_3$  (Пр.Гр.  $Pnma$  № 62) — 7.60 vol.%;  $\text{BaO}_{1.5}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_{2.16}$  (Пр.Гр.  $Im-3m$  № 229) — 1.55 vol.% и  $\text{BiO}_2$  (Пр.Гр.  $Fm-3m$  № 225) — 2.58 vol.%. В табл. 1 представлены результаты исследования фазового состава образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  (где  $x = 0.1; 0.3; 0.6; 0.9$  и  $1.2$ ), выполненные методом рентгеновской дифракции.

Появление примесных фаз при синтезе гексаферритов с большой долей замещением ионов очень частое явление. Данное явления может быть объяснено тем, что ионный радиус железа и замещающего иона различны — это ведет к искажению кристаллической структуры гексаферритов и при больших концентрациях замещающей примеси, накапливается большое число искажений, что возможно позволяет формировать примесные фазы. В случае замещения ионами висмута ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.49 \text{ \AA}$ ) для тетраэдрической координации;  $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.58 \text{ \AA}$  для пентаэдрической

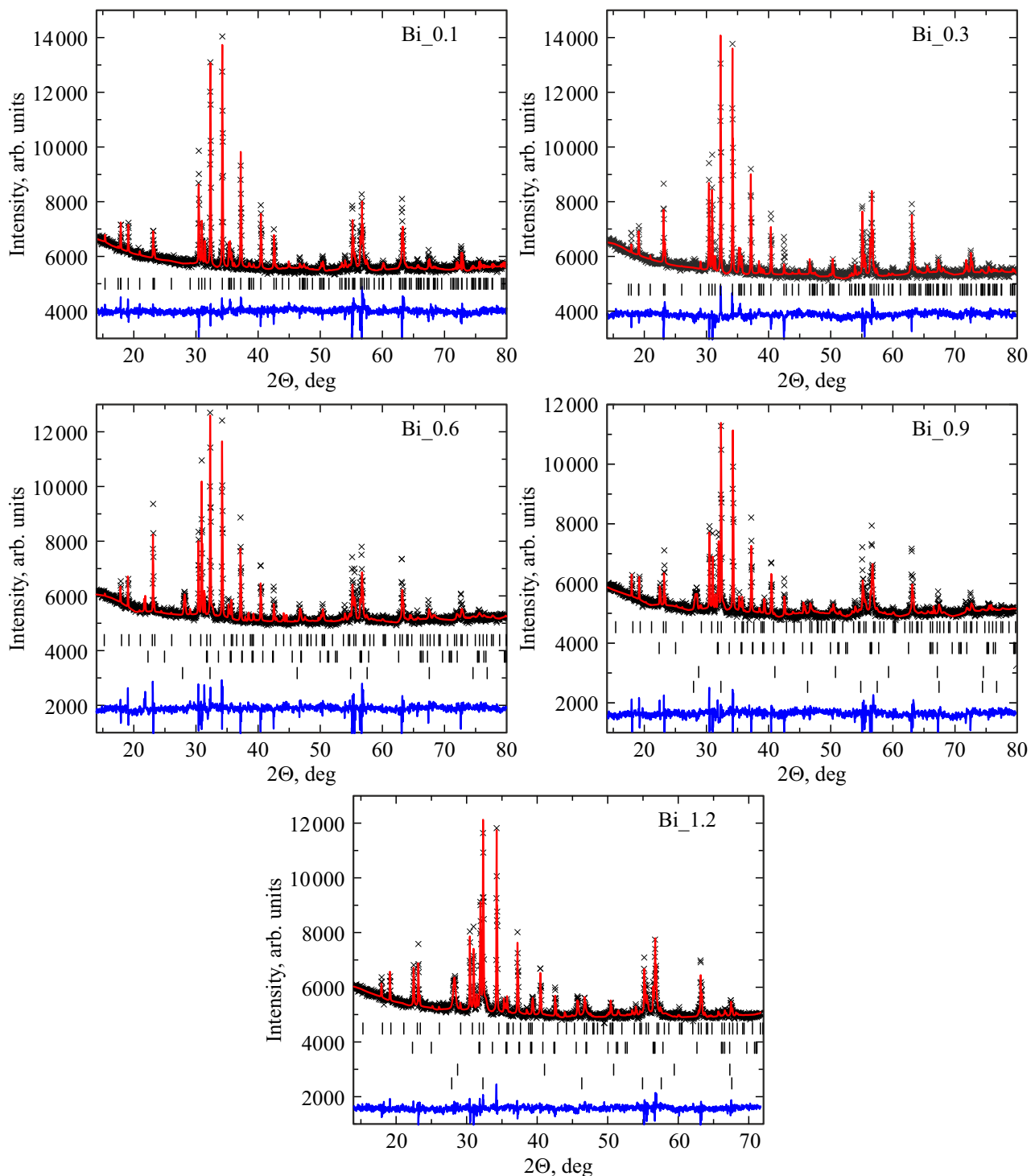


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.1-1.2$ ).

координации и  $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$  для октаэдрической координации) [39] и  $\text{Bi}^{3+}$  ( $R_{\text{Bi}^{3+}} = 0.84 \text{ \AA}$  для тетраэдрической координации;  $R_{\text{Bi}^{3+}} = 0.96 \text{ \AA}$  для пентаэдрической координации и  $R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.03 \text{ \AA}$  для октаэдрической координации) [40]. Фазовый состав, определенный по данным рентгеновской дифракции, для каждого образца представлен в табл. 2.

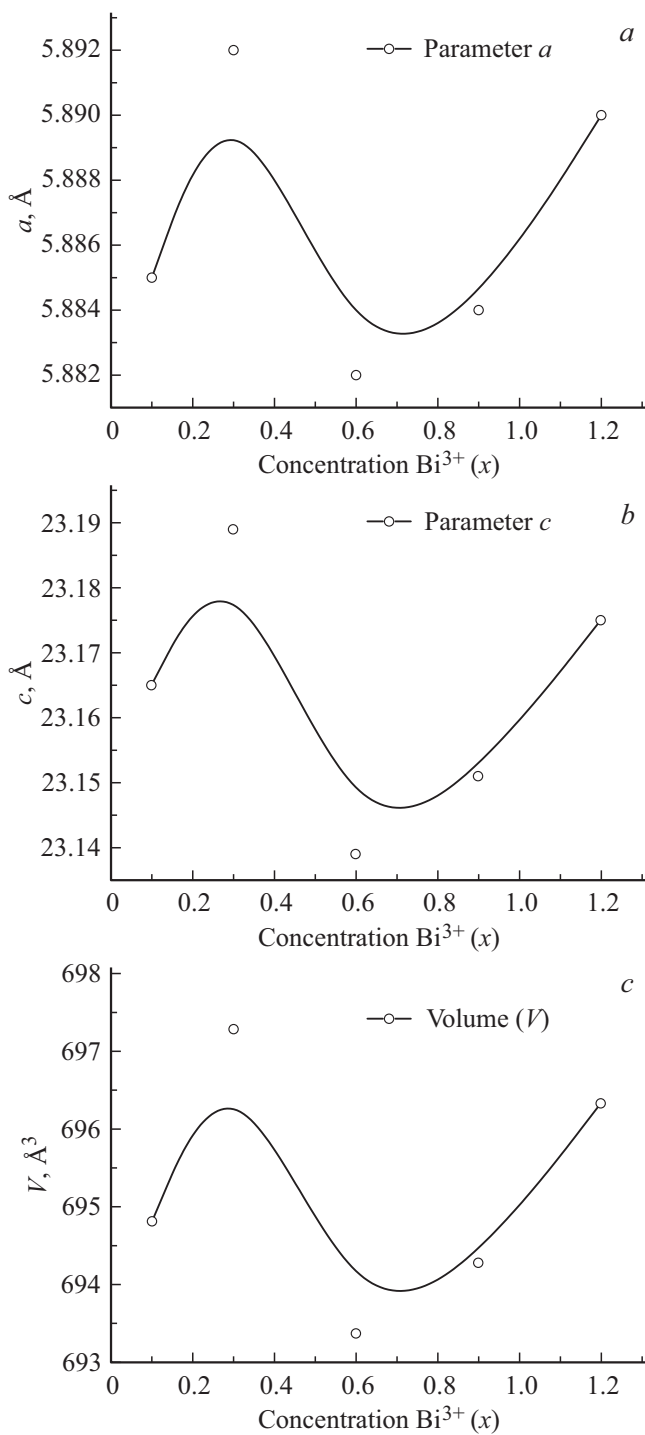
Отмечено нелинейное изменение структурных параметров для основной фазы (Пр.Гр.  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  № 194) образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  (где  $x = 0.1; 0.3; 0.6; 0.9$  и  $1.2$ ) в зависимости от концентрации  $\text{Bi}^{3+}$ . На рис. 2 представлена концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки и объема элементарной ячейки образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$ . На уровне малых концен-

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$ 

Образец	Компонента	Изомерный сдвиг $\delta$ , mm/s	Квадрупольное расщепление, $\Delta$ mm/s	Магнитные поля $H_{\text{эф}}$ , kOe	Площади компонент S, %	Ширина линии $\Gamma$ , mm/s	Интерференция
$x = 0$	C1( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.35	0.42	414	50.5	0.32	12k
	C2( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.38	0.20	516	16.8	0.29	4f <sub>2</sub>
	C3( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0.26	0.22	489	19.8	0.31	4f <sub>1</sub>
	C4( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.34	0.01	507	7.5	0.26	2a
	C5( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>V</sub>	0.28	2.21	400	5.4	0.30	2b
$x = 0.1$	C1( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.36	0.42	415	50.3	0.35	12k
	C2( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.39	0.19	516	17.5	0.28	4f <sub>2</sub>
	C3( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0.27	0.21	491	21.9	0.33	4f <sub>1</sub>
	C4( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.34	0.01	507	5.4	0.21	2a
	C5( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>V</sub>	0.28	2.21	402	4.9	0.27	2b
$x = 0.3$	C1( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.36	0.42	414	49.9	0.33	12k
	C2( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.38	0.21	516	14.3	0.28	4f <sub>2</sub>
	C3( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0.27	0.27	491	20.7	0.31	4f <sub>1</sub>
	C4( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.36	0.04	507	10.3	0.30	2a
	C5( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>V</sub>	0.29	2.22	400	4.8	0.24	2b
$x = 0.6$	C1( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.36	0.42	415	49.8	0.34	12k
	C2( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.38	0.20	518	14.6	0.23	4f <sub>2</sub>
	C3( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0.27	0.21	492	20.7	0.32	4f <sub>1</sub>
	C4( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.37	0.04	506	9.7	0.31	2a
	C5( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>V</sub>	0.29	2.21	402	5.2	0.29	2b
$x = 0.9$	C1( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.35	0.42	415	49.1	0.33	12k
	C2( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.39	0.21	516	16.8	0.27	4f <sub>2</sub>
	C3( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0.27	0.20	492	23.1	0.35	4f <sub>1</sub>
	C4( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.33	-0.02	509	6.3	0.22	2a
	C5( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>V</sub>	0.28	2.2	401	4.7	0.24	2b
$x = 1.2$	C1( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.35	0.41	413	48.8	0.35	12k
	C2( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.39	0.22	515	14.1	0.24	4f <sub>2</sub>
	C3( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0.28	0.19	491	24.6	0.36	4f <sub>1</sub>
	C4( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.34	-0.03	509	8.0	0.28	2a
	C5( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>V</sub>	0.27	2.24	400	4.5	0.23	2b

Таблица 2. Фазовый состав образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$ , полученный в результате анализа спектров рентгеновской дифракции

Концентрация $\text{Bi}^{3+}(x)$	Содержание основной фазы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ $P6_3/mmc$ , vol.%	Содержание примесной фазы $\text{BiFeO}_3$ $Pnma$ , vol.%	Содержание примесной фазы $\text{BiO}_2$ $Fm-3m$ , vol.%	Содержание примесной фазы $\text{BaBi}_2\text{O}_6$ $R-3$ , vol.%	Содержание примесной фазы $\text{BaO}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_{2.16}$ $Im-3m$ , vol.%
0.1	100	—	—	—	—
0.3	100	—	—	—	—
0.6	95.11	3.45	1.44	—	—
0.9	93.48	4.65	1.41	0.46	—
1.2	88.27	7.60	2.58	—	1.55



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость параметров  $a$  (a) и  $c$  (b) элементарной ячейки, а также объема элементарной ячейки  $V$  (c) для образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.1-1.2$ ).

траций замещения ( $x = 0.1$  и  $0.3$ ), где образцы являются однофазными отмечено увеличение параметров элементарной ячейки от  $a = 5.880 \text{ \AA}$  и  $c = 23.160 \text{ \AA}$  для  $x = 0$  [11] до  $a = 5.892 \text{ \AA}$ , и  $c = 23.189 \text{ \AA}$  для  $x = 0.3$ . Это обусловлено большим по размеру ионным радиусом  $\text{Bi}^{3+}$  (как было отмечено выше). При

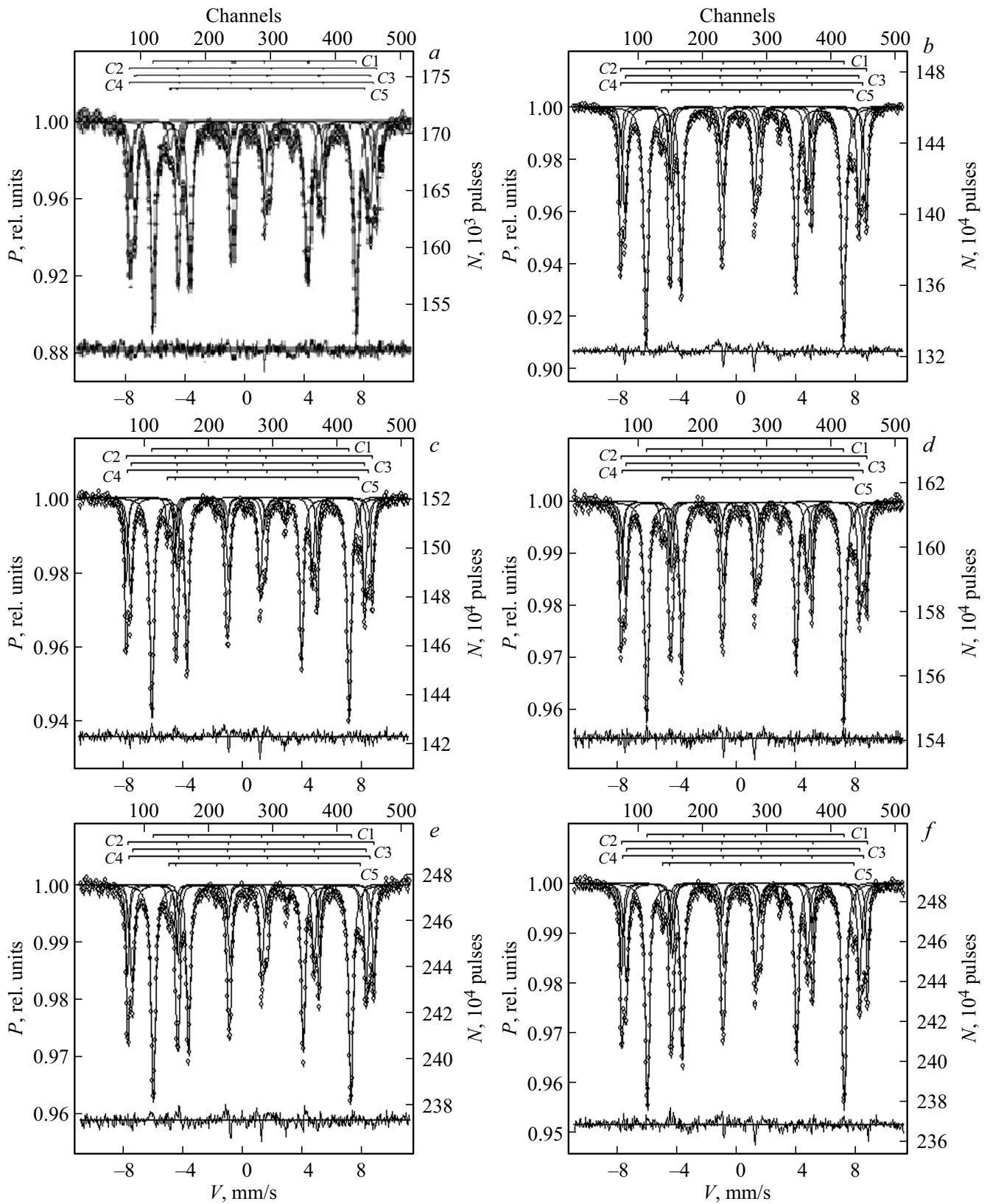
увеличении концентрации висмута до  $x = 0.6$  отмечено резкое уменьшение параметров элементарной ячейки до  $a = 5.882 \text{ \AA}$  и  $c = 23.139 \text{ \AA}$ , что может являться результатом отклонением от заданной стехиометрии по висмуту за счет примесного фазообразования. В дальнейшем отмечено увеличение параметров элементарной ячейки до  $a = 5.891 \text{ \AA}$  и  $c = 23.175 \text{ \AA}$  для  $x = 1.2$ , что также может быть обусловлено конкуренцией двух факторов: различие ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$  и процессами примесного фазообразования.

### 3.2. Магнитная структура

На рис. 3 приведены мессбауэровские спектры образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$ . Визуально все спектры не отличаются друг от друга. Все спектры были разложены на 5 секстетов. Полученные параметры: изомерный сдвиг  $\delta$  (mm/s), квадрупольное расщепление  $\Delta$  (mm/s), магнитное поле на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  Нэфф (кОе), площади секстетов  $S$  (% vol.), ширина резонансных линий  $\Gamma$  (mm/s), приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что в образцах всех составов ионы железа соответствуют степени окисления  $3+$ , согласно значениям изомерного сдвига. При этом все параметры лежат в пределах значений, характерных для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  соответствующих координации полиэдров:  $12k$ ,  $4f_2$ ,  $2a$  — октаэдры,  $4f_1$  — тетраэдр, и  $2b$  — бипирамида [40,41]. В таблице 1 показаны значения изомерного сдвига ( $\delta$ , mm/s) для всех исследуемых образцов, а также для незамещенного гексаферрита бария ( $x = 0$ ). В результате анализа данных мессбауэровской спектроскопии можно заметить, что значения изомерного сдвига хорошо коррелируют со значениями для незамещенного бариевого гексаферрита. Это дает основание полагать, что ионы железа имеют степень окисления  $3+$ . Степень окисления  $2+$  для ионов железа не зафиксирована, т.к. значения изомерного сдвига в данном случае резко отличались бы, что хорошо описано в работах [42,43]. Следует отдельно подчеркнуть, что высокоспиновое и низкоспиновое состояния характерны для ионов железа со степенью окисления  $2+$  с координационным числом 6 (в октаэдрическом анионном окружении). Таким образом, если в исследуемых образцах не отмечено наличие ионов железа со степенью окисления  $2+$ , то обсуждать спиновое состояние ионов железа — не совсем будет корректно. Отсутствие ионов железа со степенью окисления  $2+$  может являться косвенным подтверждением нашего предположения, что замещение ионами висмута происходит в В-позициях.

Тем не менее некоторые параметры несколько отличаются от теоретических. Это касается площадей (рис. 4) от ионов  $\text{Fe}(4f_1)$ , которые достигают до 24.63% vol. ( $x = 1.2$ ) по сравнению с теоретическим 16.7% rel., а также ионов  $2b$  с площадью 4.4% rel., по сравнению с теоретическим значением 8.3% rel. Это можно объяснить большей вероятностью резонансного эффекта тетраэдрических ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , по сравнению с октаэдрическими,



**Рис. 3.** Мессбауэровские спектры образцов гексаферрита с изоморфным замещением для образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$ : *a* — 0.0, *b* — 0.1, *c* — 0.3, *d* — 0.6, *e* — 0.9, *f* — 1.2

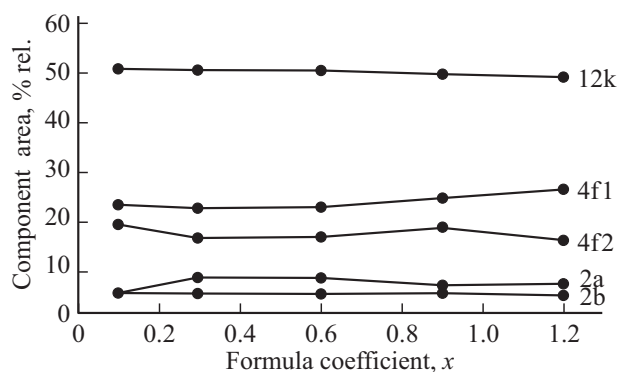


Рис. 4. Зависимости площадей компонент спектров от формульного коэффициента  $x$  для образцов  $BaFe_{12-x}Bi_xO_{19}$ .

как это было объяснено в работе [44], и меньшей вероятностью ионов  $Fe^{3+}$  в случае их локализации в бипирамиде, следствие большей амплитуде тепловых колебаний иона железа. Площади секстетов являются наиболее чувствительными параметрами к изоморфным замещениям, поэтому на рис. 4 приведены их зависимости от коэффициента замещения  $x$ . Из полученных зависимостей можно выделить небольшое монотонное уменьшение лишь для позиции  $12k$ . Для остальных кривых характерен статистический разброс значений. Если предположить, что небольшое монотонное уменьшение площади от ионов  $Fe^{3+}$  позиции  $12k$  связано с вхождением ионов  $Bi$ , то при  $x = 1.2$  это составит 1.75% rel.,

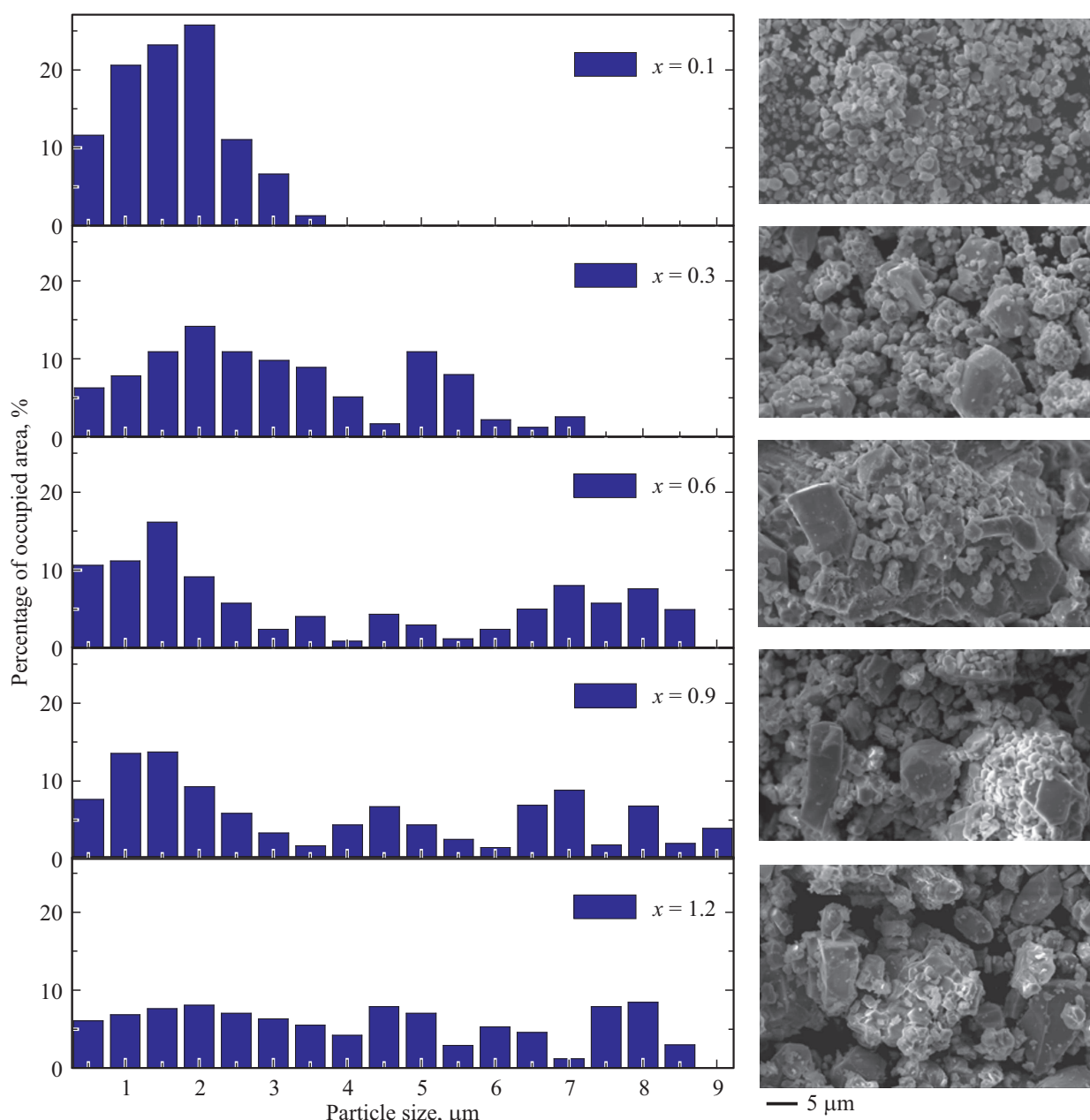


Рис. 5. Распределение размеров частиц образцов  $BaFe_{12-x}Bi_xO_{19}$  (левая колонка) и соответствующие СЭМ изображения с увеличением  $\times 5000$  (правая колонка).



а при пересчете на формульный коэффициент  $x$  будет равен 0.3. Учитывая, что ионный радиус  $\text{Bi}^{3+}$  (коорд. число VI) составляет 1.17 Å, а  $\text{Fe}^{3+}$  (координационное число VI) 0.67 Å, замещение ионов Fe ионами Bi при степени замещения  $x > 0.3$  маловероятно. Следовательно, возможны 2 варианта при более высоких концентрациях: ионы  $\text{Bi}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Ba}^{2+}$ , или висмут остается в форме  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и никаких изоморфных замещений не происходит. Если же происходит замещение по схеме  $3\text{Ba}^{2+}$  на  $2\text{Fe}^{3+}$ , то у ионов смежных с вакансиями должны появляться повышенные локальные искажения полиэдров, однако, этого не наблюдается по величинам квадрупольных расщеплений. Следовательно, данные рентгенографии должны фиксировать  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и увеличение его содержания по мере увеличения  $x$ .

### 3.3. Исследование микроструктурных параметров

На рис. 5 представлено распределение среднего размера частиц и изображения СЭМ для исследуемых образцов. На изображениях СЭМ для  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  можно выделить четкие зерна правильной гексагональной формы (особенно для образцов с малыми степенями замещения). При увеличении степени замещения ионами висмута отмечена агломерация частиц с увеличением размера зерен. Это может быть следствием процессов стеклования за счет легкоплавкости оксида висмута. Анализ снимков поверхности гексаферритов и построение по ним гистограмма распределения частиц по размерам (рис. 5) показал, что образец  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$ , со степенью замещения  $x = 0.1$  характеризуется унимодальным распределением размеров частиц со средним размером около 1.5–2.0 и не замещено частицами больших размеров.

Увеличение степени замещения до  $x = 0.3$  приводит к образованию зерен с размерами до  $7\ \mu\text{m}$ , при этом наибольшие число зерен имеют площадь  $2\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ . Дальнейшее увеличение концентрации оксида висмута при синтезе бариевого гексаферрита до  $x = 0.6$  вызывает активную агломерацию зерен мелких размеров на поверхности больших, чьи размеры достигают до  $9\ \mu\text{m}$ , как видно на распределении. Увеличение степени замещения и неоднородность образцов является причиной присутствия большого количества ненасыщенных связей в частицах ферритов, что часто способствует их агломерации. Увеличение степени замещения до  $x = 0.9$  и  $x = 1.2$  не вызывает существенных изменений в структуре и распределении зерен по размерам. Можно отметить только интенсификацию процессов агломерации частиц и статистически более однородное распределение их размеров в диапазоне от примерно 0.3–0.5 до 9.0–10.0  $\mu\text{m}$ . Увеличение степени замещения и неоднородности, а также размер зерен образцов обусловлен следующими факторами: 1) рост искажений кристаллической решетки гексаферрита, при замещении

ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Bi}^{3+}$ . 2) транспортными свойствами оксида висмута, как можно заметить рост зерен идет до определенного момента  $x = 0.6$ , дальнейшее увеличение доли замещения не несет значительных изменений в размер.

## 4. Заключение

Методом твердофазных реакций синтезирован твердый раствор Bi-замещенных гексаферритов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  (где  $x = 0.1; 0.3; 0.6; 0.9$  и  $1.2$ ). Проведены исследования структурно-фазового состояния образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  (где  $x = 0.1; 0.3; 0.6; 0.9$  и  $1.2$ ) методом рентгеновской дифракции в  $\text{Co-K}_\alpha$  излучении. Установлено, что образцы с малой степенью замещения ( $x \leq 0.3$ ) являются однофазными и могут быть описаны в рамках Пр.Гр.  $P6_3/mmc$  № 194. Для данных составов показано увеличение параметров элементарной ячейки, что хорошо коррелирует с величинами ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ . Отмечено примесное фазообразование для образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  (где  $x > 0.6$ ), что может быть объяснено затруднениями диффузии ионов (железа, висмута и бария) в процессе твердофазного синтеза, а также формированием дефектов в структуре магнетоплюмбита за счет большого ионного радиуса  $\text{Bi}^{3+}$ . При увеличении концентрации висмута до 0.6 отмечено резкое уменьшение параметров элементарной ячейки, что может являться результатом отклонением от заданной стехиометрии по висмуту за счет примесного фазообразования. В дальнейшем, с увеличением концентрации висмута от  $x = 0.6$  до  $x = 1.2$  показано увеличение параметров элементарной ячейки — это может быть обусловлено конкуренцией двух факторов: различие ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$  и процессами примесного фазообразования.

Методом мессбауэровской спектроскопии были исследованы образцы  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$ . Результаты свидетельствуют, что в образцах всех составов ионы железа соответствуют валентности  $3+$ , согласно значениям изомерного сдвига. При этом все параметры лежат в пределах значений, характерных для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  соответствующих координации полиэдров: 12k, 4f2, 2a — октаэдры, 4f1 — тетраэдр, и 2b — бипирамида. Можно выделить небольшое монотонное уменьшение лишь для позиции 12k. Если предположить, что небольшое монотонное уменьшение площади от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  позиции 12k связано с вхождением ионов Bi, то при  $x = 1.2$  это составит 1.75% rel., а при пересчете на формульный коэффициент  $x$  будет равен 0.3. Представлена возможная схема замещения при концентрациях  $x > 0.3$ .

Для установления влияния концентрационного замещения ионами  $\text{Bi}^{3+}$  на параметры микроструктуры образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Bi}_x\text{O}_{19}$  были проведены исследования методом сканирующей электронной микроскопии и анализ изображений. Показано, что образцы с  $x > 0.3$  имеют области с неоднородным составом. Установлено,

что образцы с малой степенью замещения ( $x = 0.1$ ) характеризуется унимодальным распределением размеров частиц со средним значением  $1.5\text{--}2.0\ \mu\text{m}$ . Увеличение концентрации висмута ( $x = 0.3$  и  $0.6$ ) вызывает активную агломерацию частиц с размерами до  $9\text{--}10\ \mu\text{m}$  и в образцах отмечен бимодальный характер распределения частиц по размерам. Дальнейшее увеличение концентрации висмута ( $x = 0.9\text{--}1.2$ ) отмечается ассиметричным распределением с размером частиц до  $10\ \mu\text{m}$ .

### Финансирование работы

Исследования выполнены при поддержке совместного белорусско-монгольского проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф22Мн-006 в Беларуси и проект Shu\_B\_2022/6 в Монголии).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.B. Narang, K. Pubby. *J. Magn. Magn. Mater.* **519**, 167163 (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167163.
- [2] P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja, N. Bhalla, A. Thakur. *Ceram. Int.* **46**, 10, 15740 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03. 287.
- [3] A. Houbi, A.A. Zharmenov, Y. Atassi, Z.T. Bagasharova, S. Mirzalieva, K. Kadyrakunov. *J. Magn. Magn. Mater.* **529**, 167839 (2021). DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.167839.
- [4] G. Srinivasan, I.V. Zavislyak, M. Popov, G. Sreenivasulu, Y.K. Fetisov. *J. Jpn Soc. Powder Powder Met.* **61**, S25 (2014). DOI: 10.2497/jspm.61.s25.
- [5] C. de Julián Fernández, C. Sangregorio, J. de la Figuera, B. Belec, D. Makovec, D. Quesada. *J. Phys. D* **54**, 15, 153001 (2021). DOI: 10.1088/1361-6463/abd272.
- [6] A. Talaat, M.V. Suraj, K. Byerly, A. Wang, Y. Wang, J.K. Leea, P.R. Ohodnicki. *J. Alloys Compd.* **870**, 159500 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom. 2021.159500.
- [7] E.J.J. Mallmann, A.S.B. Sombra, J.C. Goes, P.B.A. Fechine. *Solid State Phenom.* **202**, 65 (2013). DOI: 10.4028/www.scientific.net/ssp.202.65.
- [8] M. Chandel, V.P. Singh, R. Jasrotia, K. Singha, R. Kumar. *AIMS Mater. Sci.* **7**, 3, 244 (2020). DOI: 10.3934/matricsci.2020.3.244.
- [9] 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).
- [10] 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).
- [11] A.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, V.G. Kostishin, F. Damay, F. Porcher, N. Lupu, B. Bozzo, I. Fina, S. Polosan, M.V. Silibin, M.M. Salem, D.I. Tishkevich, S.V. Trukhanov. *J. Alloys Compd.* **886**, 161249 (2021).
- [12] D.A. Vinnik, V.V. Kokovkin, V.V. Volchek, V.E. Zhivulin, P.A. Abramov, N.A. Cherkasova, Zhipeng Sun, M.I. Sayyed, D.I. Tishkevich, A.V. Trukhanov. *Mater. Chem. Phys.* **270**, 124818 (2021).
- [13] G. Tan, X. Chen. *J. Magn. Magn. Mater.* **327**, 87 (2013).
- [14] 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.* **3**, 5635 (2017).
- [15] V.E. Zhivulin, D.P. Sherstyuk, O.V. Zaitseva, N.A. Cherkasova, D.A. Vinnik, S.V. Taskaev, E.A. Trofimov, S.V. Trukhanov, S.I. Latushka, D.I. Tishkevich, T.I. Zubar, A.V. Trukhanov. *Nanomater.* **12**, 1306 (2022).
- [16] V.E. Zhivulin, E.A. Trofimov, O.V. Zaitseva, D.P. Sherstyuk, N.A. Cherkasova, S.V. Taskaev, D.A. Vinnik, Yu.A. Alekhina, N.S. Perov, D.I. Tishkevich, T.I. Zubar, A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov. *Cer. Int.* **49**, 1, 1069 (2023).
- [17] P.V. Boikachev, A.S. Solonar, V.O. Isaev, I.A. Dubovik, A.A. Sut'ko, T.I. Zubar, D.I. Tishkevich. *J. Eng. Phys. Thermophys.* **95**, 5 (2022).
- [18] V. Adelskold. *Arkiv för mineralogi och geologi A* **12**, 1 (1938).
- [19] R.C. Pullar. *Prog. Mater. Sci.* **57**, 1191 (2012).
- [20] Я. Смит, Х. Вейн. *Ферриты*. ИЛ, М. (1962). 504 с.
- [21] В.В. Коровушкин, М.Н. Шипко, В.Г. Костишин, И.М. Исаев, А.Ю. Миронович, С.В. Труханов, А.В. Труханов. *Неорган. материалы* **55**, 10, 1065 (2019).
- [22] A.M. der Kraan. *Phys. Status Solidi* **18**, 215 (1973).
- [23] A.H. Morrish, K. Haneda, P.J. Schurer, J. de Physique, Colloque C6 37, C6-301. (1976).
- [24] P.M.A. De Bakker, E. De Grave, R.E. Vandenberghe, L.H. Bowen. *Hyperfine Interact.* **54**, 493 (1990).
- [25] A. Berkowitz, J. Lahut, C. VanBuren. *IEEE Trans. Magn.* **16**, 184 (1980).
- [26] K. Haneda, H. Kojima, A.H. Morrish, P.J. Picone, K. Wakai. *J. Appl. Phys.* **53**, 2686 (1982).
- [27] A.H. Morrish, K. Haneda, X.Z. Zhou. *Nanophase Mater. Synth.* 515 (1994).
- [28] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. *ФТТ* **41** 483 (1999).
- [29] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик. *ФТТ* **41**, 10, 1806 (1999).
- [30] В.В. Коровушкин, А.В. Труханов, М.Н. Шипко, В.Г. Костишин, И.М. Исаев, А.Ю. Миронович, С.В. Труханов. *Журн. неорган. химии* **64**, 5, 463 (2019).
- [31] Н. Васма, Н.Т. Рагал, Р. Авад. *J. Magn. Magn. Mater.* **539**, 168413 (2021).
- [32] E.S. Lim, K.R. Mun, Y.M. Kang. *J. Magn. Magn. Mater.* **464**, 26 (2018).
- [33] Y. Dai, Z. Lan, Z. Yu, K. Sun, X. Zhang, X. Jiang, C. Wu, W. Tong. *J. Magn. Magn. Mater.* **540**, 168443 (2021).
- [34] K. Chokprasombat, A. Lohmaah, S. Pinitsoontorn, Ch. Sirisathitkul. *J. King Saud Univ Sci.* **34**, 1, 101682 (2022).
- [35] S. Güner, I.A. Auwal, A. Baykal, H. Sözeri. *J. Magn. Magn. Mater.* **416**, 261 (2016).
- [36] I. Auwal, A. Baykal, S. Güner, H. Sözeri. *Ceram. Int.* **43**, 1, 1298 (2017).
- [37] A.V. Trukhanov, K.A. Darwish, M.M. Salem, O.M. Hemeda, M.I. Abdel Ati, M.A. Darwish, E.Y. Kaniukov, S.V. Podgornaya, V.A. Turchenko, D.I. Tishkevich, T.I. Zubar, K.A. Astapovich, V.G. Kostishyn, S.V. Trukhanov. *J. Alloys Compd.* **866**, 158961 (2021).

- [38] D. Tishkevich, S. Grabchikov, T. Zubar, D. Vasin, S. Trukhanov, A. Vorobjova, D. Yakimchuk, A. Kozlovskiy, M. Zdorovets, S. Giniyatova, D. Shimanovich, D. Lyakhov, D. Michels, M. Dong, S. Gudkova, A. Trukhanov. *Nanomater.* **10**, 1245 (2020).
- [39] R.C. Pullar. *Prog. Mater. Sci.* **57**, 1191 (2012).
- [40] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php?Element=Fe>
- [41] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php?Element=Bi>
- [42] В.Г. Костишин, В.В. Коровушкин, И.М. Исаев, А.Ю. Миронович, С.В. Труханов, В.А. Турченко, К.А. Астапович, А.В. Труханов. *ФТТ* **63**, 229 (2021).
- [43] В.Г. Костишин, В.В. Коровушкин, К.В. Похолок, А.В. Труханов. *ФТТ* **10**, 1496 (2021).
- [44] 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.V. Gudkova. *Ceram. Int.* **44**, 1, 290 (2018).

*Редактор Т.Н. Василевская*