

04,05

Особенности катионного распределения и магнитных свойств поликристаллических гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

© В.Г. Костишин¹, В.В. Коровушкин¹, К.В. Похолок², А.В. Труханов¹,
И.М. Исаев¹, А.Ю. Миронович¹, М.А. Дарвиш¹

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

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: drvgkostishyn@mail.ru

Поступила в редакцию 26 мая 2021 г.

В окончательной редакции 26 мая 2021 г.

Принята к публикации 2 июня 2021 г.

Методом мёссбауэровской спектроскопии Fe^{57} и Sn^{119} впервые изучено катионное распределение и магнитные свойства в поликристаллических ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ и 1.2). Показано, что легирование $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ оловом выполняется с ограниченным гетеровалентным изоморфизмом по схеме $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$. Установлено, что интенсивные гетеровалентные изоморфные замещения в позиции $12k$ гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ происходят в диапазоне $0.1 < x < 0.6$, и менее значимые — в позициях $4f_2$ и $2a$. Обнаружено, что предел гетеровалентного изоморфного замещения железа оловом в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ находится в диапазоне $x = 0.6-0.9$. Проведены измерения магнитных параметров полученных образцов. Обсуждается возможность практического применения синтезированных ферритов.

Ключевые слова: гексаферрит бария, мёссбауэровская спектроскопия, магнитометрия, коэффициент замещения, неэквивалентные положения, структурные позиции.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51396.126

1. Введение

Гексагональные ферриты бария типа М на сегодняшний день нашли широкое применение в качестве постоянных магнитов, активных сред приборов СВЧ-электроники, подложек микрополосковых СВЧ-приборов [1–3]. Активный интерес у физиков и инженеров вызывает влияние различных замещений на структурное состояние и свойства $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Подобные результаты весьма интересны как с чисто научной точки зрения, так и с целью расширения спектра применения гексагональных ферритов типа М путем модификации их свойств. В [4–6] нашим авторским коллективом представлены результаты влияния на физические свойства, магнитную и кристаллическую структуру замещения Fe^{3+} в поликристаллах $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на ионы Al, In, Sc и Y. В настоящей работе изложены результаты исследования структуры и магнитных свойств поликристаллического $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, легированного ионами Sn.

Легирование оксидных материалов оловом — довольно редкое явление. Более широко известно легирование оловом сталей для лучшей их обрабатываемости при изготовлении ответственных деталей машин [7,8]. Также известно, что олово, как легирующий элемент, довольно широко используется в стеклообразных полупроводниках в виде двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией (U^- центры) [9]. Литературный обзор показывает, что перспективным методом идентификации U^- центров в керамических полупровод-

никах, когда эти центры представлены ионами Sn^{2+} и Sn^{4+} , является мёссбауэровская спектроскопия [10]. При этом, когда такие центры и их химический потенциал находятся в запрещенной зоне, стекло ведет себя как полупроводник. Если центр Sn^{4+} и, соответственно, его химический потенциал находятся в валентной зоне, стекло проявляет признаки изолятора, а когда центр Sn^{2+} и его химический потенциал располагаются в зоне проводимости, то стекло ведет себя как проводник. При различном соотношении ионов Sn^{4+} и Sn^{2+} в запрещенной зоне стекло является полупроводником, и его можно использовать в качестве резисторов с переменными параметрами.

Состояние примесных атомов олова было также изучено при исследовании оксидов железа FeO и Fe_2O_3 при легировании их оловом концентрации 0.5 at.%. В этом плане представляет интерес состояние примесных атомов олова, его зарядовое состояние, положение в решетке, особенности структуры и состава. Так, мёссбауэровский спектр Sn^{119} легированного Sn^{119} вюстита $\text{Fe}_{0.85}\text{O}$ со структурой типа NaCl при 295 K (что выше температуры Нееля ($T_N \sim 273$ K)), представлял собой одиночную линию с изомерным сдвигом $\delta = 0.18$ mm/s и шириной резонансной линии $\Gamma = 0.91$ mm/s. Это доказывает присутствие олова в решетке вюстита, поскольку изомерный сдвиг Sn^{119} в вюстите отличается от такового для SnO_2 , 0.00 mm/s [11].

Иначе при легировании оловом ведет себя оксид железа Fe_2O_3 . В этом случае в мёссбауэровском спектре Sn^{119}

при 298 К проявляется хорошо разрешенный зеемановский секстет, отвечающий единственному состоянию $^{119}\text{Sn}^{4+}$ в катионных узлах решетки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (изомерный сдвиг $\delta = 0.14$ mm/s, квадрупольное расщепление $\Delta = 0.30$ mm/s) [12]. Возникновение магнитного расщепления на ядрах Sn^{119} объясняется тем, что магнитное поле магнитоупорядоченного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наводит поле на ядрах Sn^{119} , которое приводит к появлению расщепления его энергетических уровней.

Более сложная структура и свойства наблюдаются в смешанных оксидах как, например, в феррите $\text{BaFe}_4\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ [13]. Его структура состоит из гексагональных слоев BaO_3 и O_4 , образующих альтернативные R-блоки [14]. Для образца $\text{BaFe}_4\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ были сняты мёссбауэровские спектры Fe^{57} и Sn^{119} , при этом для Fe^{57} октаэдрические полиэдры, согласно изомерного сдвига, преимущественно заняты ионами Fe^{3+} и Sn^{4+} , а тетраэдры заполнены ионами Fe^{3+} . Изомерные сдвиги ионов Fe^{3+} октаэдрических позиций при 298 К составили 0.35 и 0.345 mm/s, а тетраэдраэдрических — 0.229 mm/s при квадрупольном расщеплении 0.571, 0.457 и 1.33 mm/s, соответственно. При 30 К в спектрах проявилась магнитная структура. Мёссбауэровский спектр Sn^{119} был описан одним дублетом с $\delta = 0.16$ mm/s относительно SnO_2 и $\Delta = 0.48$ mm/s. Магнитного расщепления обнаружено не было даже при 4.2 К [15]. Легирование SnO_2 железом с $x = 0.1$; 0.3 и 0.5 было изучено в работе [16]. При этом мёссбауэровский спектр Fe^{57} состава с $x = 0.5$ представлял собой дублет с $\delta = 0.75$ mm/s и $\Delta = 0.90$ mm/s, а спектр Sn^{119} — дублет с $\delta = 0.01$ mm/s и $\Delta = 0.60$ mm/s.

Данных о гексаферритах, легированных оловом, в литературе нами обнаружено не было. В связи с этим, целью настоящей работы являлось синтезирование гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1$; 0.3; 0.6; 0.9; 1.2), получение экспериментальных данных о катионном распределении железа и олова в решетке гексаферрита, установление предела изоморфизма олова, а также оценка магнитных свойств и области применения.

2. Объекты исследования и методика эксперимента

Объектами исследования служили образцы поликристаллического гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$, где $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ и 1.2. Образцы изготавливались по керамической технологии из оксидов Fe_2O_3 , SnO_2 и карбоната BaCO_3 (квалификации ОСЧ), взятых в строго стехиометрических пропорциях. Исходная смесь подвергалась синтезирующему обжигу на воздухе при 1200°C (6h). Затем, после помола и формования, образцы подвергались спеканию при 1300°C (6h). После спекания образцы медленно охлаждались в печи ($\sim 100^\circ/\text{h}$) [17]. Фазовый состав образцов был определен с помощью порошковой рентгенографии (PANANALYTICAL, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Рентгенограммы сопоставлялись с эталонными спектрами базы данных

JPSC (для приближения пр.гр. $\text{R}\bar{6}_3/\text{mmc}$). Мёссбауэровские спектры объектов исследования регистрировались на спектрометре Ms1104 Em. Для регистрации спектров Fe^{57} использовался источник излучения γ -квантов Co^{57} в матрице родия при комнатной температуре; для некоторых образцов были получены спектры Sn^{119} при комнатной температуре и температуре жидкого азота, для чего был использован источник Sn^{119} в матрице CaSnO_3 .

Изомерные (химические) сдвиги рассчитывались относительно $\alpha\text{-Fe}$ и SnO_2 . Использовались порошковые пробы крупностью 0.05 mm из спеченных ферритов. Математическая обработка спектров проводилась в программе Univem Ms. Магнитные параметры (удельную намагниченность σ_s , остаточную намагниченность σ_r) измеряли методом вибрационной магнитометрии (VSM) по полевым зависимостям намагниченности на универсальном измерительном комплексе Cryogenic Helium Free Liquid (Cryogenic Ltd., Великобритания) при $T = 300$ К во внешних магнитных полях до 20 kOe.

3. Результаты и их обсуждение

Мёссбауэровские спектры Fe^{57} образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ и 1.2) приведены на рис. 1. По программе Univem Ms все спектры были разложены на составляющие секстеты. Наилучший вариант обработки определялся по критерию $\min \chi^2$ при сохранении физического смысла мёссбауэровских параметров. Полученные параметры: изомерный сдвиг δ (mm/s), квадрупольное расщепление Δ (mm/s), магнитное поле на ядрах Fe^{57} $H_{\text{эф}}$ (kOe), площади секстетов и дублетов S (rel.%), и ширины резонансных линий Γ (mm/s), приведены в табл. 1. Для сопоставления с замещенными гексаферритами приводится мёссбауэровский спектр незамещенного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 1, a), а в таблице его параметры, соответствующие основным пяти позициям ионов Fe^{3+} : $12k$, $4f_1$, $4f_2$, $2a$ и $2b$ согласно структурным данным [18]. Наличие дополнительных секстетов в спектрах, кроме основных пяти, может указывать на вхождение ионов Sn в структуру гексаферрита. По уменьшению интегральных интенсивностей секстетов устанавливались позиции, в которые входят ионы олова. При этом обрываются магнитные связи косвенного обменного взаимодействия $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ со смежными полиэдрами, что приводит к появлению неэквивалентных положений ионов Fe с меньшими магнитными полями на ядрах и появлению в мёссбауэровском спектре дополнительных секстетов. Так, вхождение иона Sn^{4+} в позицию $12k$ может уменьшить интегральную интенсивность от ионов $12k$ и оборвать связи $\text{Fe}(12k)-\text{O}-\text{Fe}(12k)$ в триаде сочлененных октаэдров $12k$ и в соседних полиэдрах с общим ионом O^{2-} (например $4f_2$ и $2a$), образуя при этом неэквивалентные положения ионов железа, обозначенные как $12k^1$, $4f_2^1$ и $2a^1$. В соответствии

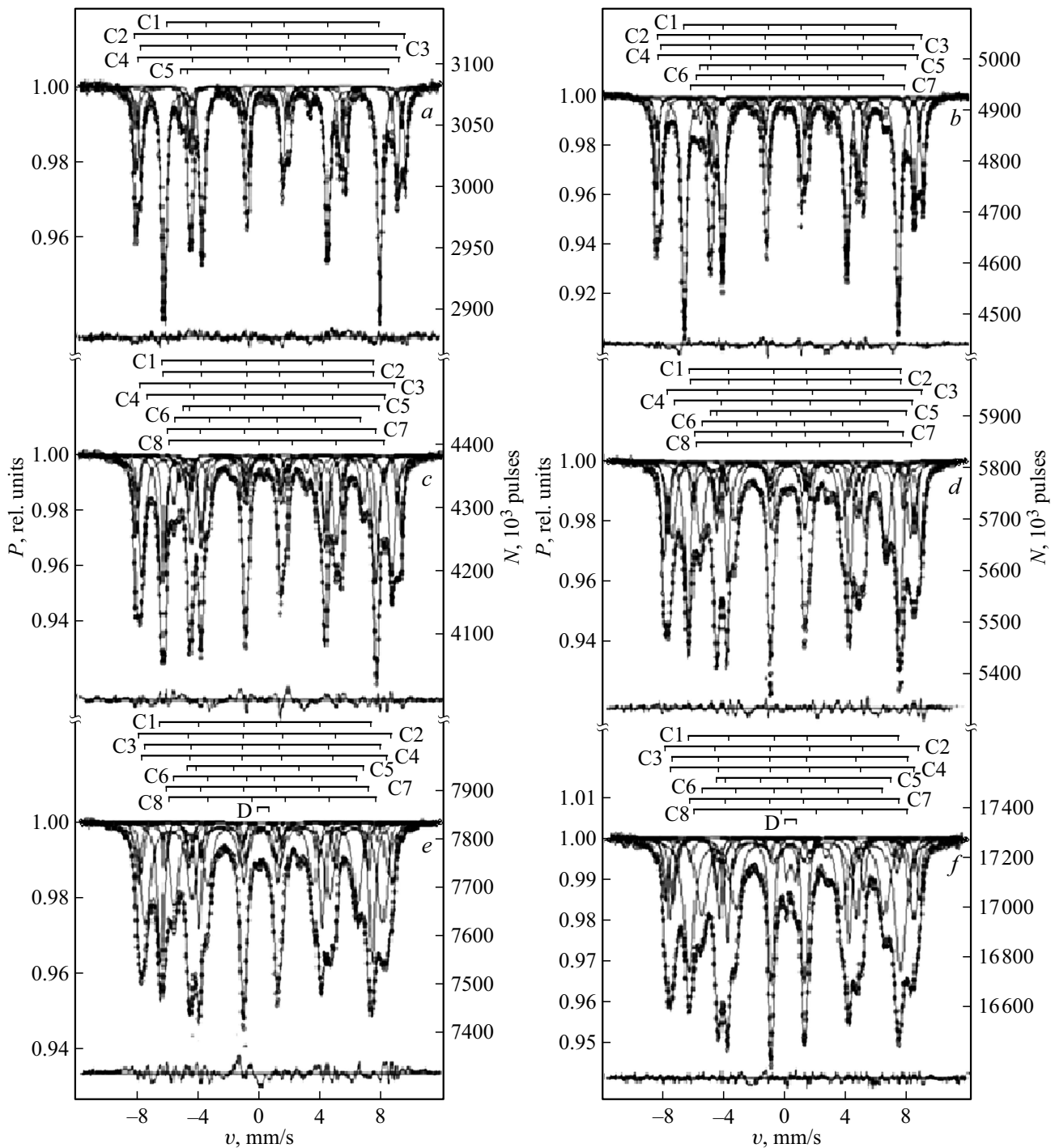


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры Fe^{57} гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$: *a* — $x = 0$; *b* — $x = 0.1$; *c* — $x = 0.3$; *d* — $x = 0.6$; *e* — $x = 0.9$; *f* — $x = 1.2$.

с приведенными соображениями, мёссбауэровские спектры образцов были разложены: с $x = 0.1$ — на 7 секстетов, с $x = 0.3$ и 0.6 — на 8 секстетов, а с $x = 0.9$ и 1.2 — на 8 секстетов и дублет.

Появление дублетов в спектрах образцов с $x = 0.9$ и 1.2 свидетельствует о начале распада твердого раствора и образовании новой железосодержащей фазы. Поскольку в гексаферрите с $x = 0.6$ дублета еще не

наблюдается, а при $x = 0.9$ он начинает проявляться, можно считать, что предел ограниченного изоморфизма гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ лежит в интервале $0.6 < x < 0.9$. Обнаруженный дублет можно идентифицировать как $\text{BaFe}_4\text{Sn}_2\text{O}_{11}$, поскольку их изомерные сдвиги равны 0.35 mm/s , а квадрупольные расщепления довольно близки (0.54 mm/s в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ и 0.57 mm/s в $\text{BaFe}_4\text{Sn}_2\text{O}_{11}$) [13].

Таблица 1. Параметры мёссбауэровских спектров Fe^{57} гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

Образец $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$	Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ , mm/s	Квадрупольное расщепление Δ , mm/s	Магнитные поля $H_{\text{эфф}}$, kOe	Площади компонент S , %	Ширина линии Γ , mm/s
$x = 0.0$	C1(12k)	0.35	0.42	414	50.5	0.32
	C2(4f ₂)	0.38	0.20	516	16.8	0.29
	C3(4f ₁)	0.26	0.22	489	19.8	0.31
	C4(2a)	0.34	0.01	507	7.5	0.26
	C5(2b)	0.28	2.21	400	5.3	0.30
$x = 0.1$	C1(12k)	0.36	0.41	413	45.6	0.34
	C2(4f ₂)	0.38	0.18	514	15.0	0.27
	C3(4f ₁)	0.27	0.21	487	20.9	0.33
	C4(2a)	0.36	0.06	503	7.3	0.27
	C5(2b)	0.29	2.20	399	4.6	0.29
	C6(12k ¹)	0.35	0.34	364	5.1	0.40
	C7(12k ²)	0.48	0.67	403	1.5	0.21
$x = 0.3$	C1(12k)	0.35	0.39	411	42.2	0.45
	C2(4f ₂)	0.38	0.17	509	12.4	0.29
	C3(4f ₁)	0.24	0.17	484	20.0	0.44
	C4(2a)	0.41	0.22	487	10.4	0.45
	C5(2b)	0.22	2.00	385	3.1	0.31
	C6(12k ¹)	0.36	0.34	361	6.0	0.41
	C7(4f ₂ ¹ /2a ¹)	0.39	0.54	400	3.5	0.38
	C8(12k ²)	0.61	0.65	398	2.4	0.23
$x = 0.6$	C1(12k)	0.35	0.32	409	27.7	0.44
	C2(4f ₁)	0.29	0.20	473	22.0	0.47
	C3(2a)	0.31	0.15	483	9.1	0.48
	C4(f ₂)	0.39	0.16	493	12.5	0.34
	C5(2b)	0.32	2.13	361	2.6	0.31
	C6(12k ¹)	0.35	0.32	357	19.5	0.58
	C7(4f ₂ ¹ /2a ¹)	0.31	0.34	394	2.7	0.22
	C8(12k ²)	0.47	0.66	403	3.9	0.23
$x = 0.9$	C1(12k)	0.43	0.18	405	24.2	0.69
	C2(4f ₂)	0.39	0.17	490	8.2	0.36
	C3(4f ₁)	0.30	0.17	458	22.0	0.69
	C4(2a)	0.33	0.19	473	5.6	0.36
	C5(2b)	0.29	2.00	348	5.0	0.71
	C6(12k ¹)	0.35	0.28	353	17.9	0.72
	C7(4f ₂ ¹ /2a ¹)	0.38	0.45	402	11.9	0.39
	C8(12k ²)	0.49	0.68	403	4.0	0.31
D	0.36	0.58	0.00	1.2	0.52	
$x = 1.2$	C1(12k)	0.42	0.18	404	24.2	0.67
	C2(4f ₂)	0.39	0.18	489	5.6	0.32
	C3(4f ₁)	0.30	0.18	458	25.5	0.71
	C4(2a)	0.39	0.15	475	2.4	0.26
	C5(2b)	0.30	2.02	343	4.7	0.33
	C6(12k ¹)	0.35	0.27	352	19.5	0.77
	C7(4f ₂ ¹ /2a ¹)	0.41	0.51	402	12.8	0.40
	C8(12k ²)	0.52	0.73	400	2.6	0.30
	D	0.35	0.54	0.00	2.7	0.40

Для выяснения распределения изоморфного олова в структуре гексаферрита, были построены зависимости интегральной интенсивности секстетов от коэффициента x (рис. 2), из которых видно, что наибольшие изменения происходят в позициях 12k и 4f₂. Исходя из этого,

можно считать, что для образца с $x = 0.1$ секстет C6 обусловлен как вхождением ионов Sn⁴⁺ в решетку гексаферрита, так и возникновением неэквивалентного положения ионов Fe³⁺ при обрыве магнитной обменной связи Fe(12k)–O–Sn(12k), а секстет C7 обусловлен

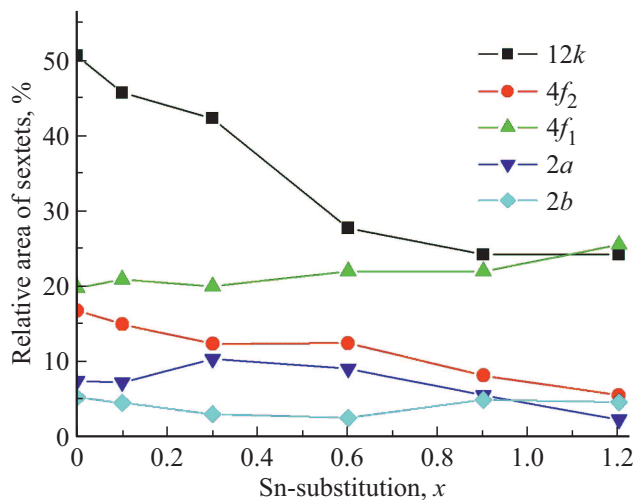


Рис. 2. Зависимость заселенности структурных позиций гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ от формульного коэффициента Sn.

образованием компенсационных ионов Fe^{2+} . Увеличение концентрации Sn^{4+} приводит к появлению нового дополнительного секстета в образцах с $x = 0.3; 0.6; 0.9$ и 1.2 . Его появление можно объяснить за счет обрыва магнитной связи $\text{Fe}(12k)\text{—O—Fe}(4f_2)$ или $2a$). Динамика уменьшения интегральных интенсивностей от ионов позиций $12k$ свидетельствует об интенсивном вхождении олова в решетку до его концентрации $x = 0.6$. Далее кривая выполаживается, что говорит о незначительном вхождении Sn^{4+} в решетку. Данный факт подтверждает вывод, что предел изоморфного вхождения олова в решетку гексаферрита лежит в интервале $x = 0.6\text{—}0.9$.

Сопоставляя площади секстетов, можно отметить некоторое отклонение их величин в тетраэдрических позициях и бипирамиде от теоретических значений (см. табл. 1). Это можно объяснить различием амплитуды колебаний ионов Fe^{3+} в этих полиэдрах. Большая амплитуда колебаний ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях, по сравнению с тетраэдрическими, уменьшает величину резонансного эффекта и, соответственно, площадь секстетов от этих ионов. Аналогично, большая амплитуда колебаний ионов Fe^{3+} в бипирамиде в одном из направлений, уменьшает величину резонансного эффекта.

При рассмотрении изоморфного вхождения в гексаферриты элементов с валентностью, отличной от $3+$, вызывает интерес схема реализации зарядового баланса. В классической схеме замещения $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$ должно участвовать двухвалентное железо, которое может быть зарегистрировано с помощью мёссбауэровской спектроскопии. Этот механизм может реализовываться, когда в двух смежных октаэдрах в один входит ион Sn^{4+} , замещая ион Fe^{3+} , а в другом ион Fe^{3+} изменяет свою валентность на Fe^{2+} , что приводит к возникновению между ними электронного обмена. Если этот процесс происходит в триаде октаэдров, то площадь от них уменьшается как от прямого вхождения

иона Sn^{4+} в один, так и от возникновения еще двух неэквивалентных положений от обрывов магнитных связей $\text{Fe}^{3+}(12k)\text{—O—Sn}^{4+}(12k)$ и $\text{Fe}^{3+}(12k)\text{—O—Fe}^{2+}(12k)$. Следствием этого является существенно больший градиент уменьшения площади от ионов $\text{Fe}(12k)$, нежели от $\text{Fe}(4f_2)$, или, например, от $\text{Fe}(2a)$. Значений изомерного сдвига, полностью удовлетворяющих состоянию ионов Fe^{2+} , в диапазоне $0.1 \leq x \leq 1.2$ не обнаружено, но превышение δ секстетов $\text{C7}(12k^2)$ в образцах с $x = 0.1$ относительно $\text{C1}(12k)$ незамещенного гексаферрита, а также секстетов C8 в образцах с $x = 0.3\text{—}1.2$ имеет место (табл. 1). Согласно систематике валентных и координационных состояний ионов Fe^{2+} в окружении O^{2-} [19], изомерный сдвиг Fe^{2+} должен находиться в пределах $0.94 \pm 0.02 \text{ mm/s}$ для тетраэдрических позиций и $1.14 \text{ mm/s} \pm 0.02 \text{ mm/s}$ для октаэдрических позиций. Аналогичная ситуация наблюдалась в работе [20] и интерпретировалась, как возникновение частичного электронного обмена в октаэдрах $12k \text{ Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, как показано в работе [21]. При этом изомерный сдвиг для ионов Fe^{2+} октаэдрической позиции магнетита в мёссбауэровских спектрах равен 0.67 mm/s , что установлено в многочисленных исследованиях. Изомерные сдвиги в исследованных образцах находятся в диапазоне $0.4\text{—}0.61 \text{ mm/s}$. Из этого можно сделать вывод, что при малых замещениях Fe^{3+} ионами Sn^{4+} в шпинельном блоке гексаферрита происходит лишь частичный электронный обмен с увеличением электронной плотности $3d$ -электронов. Увеличение изомерного сдвига в дополнительных секстетов гексаферрита за счет частичного электронного обмена в позиции $12k$ имеет большую вероятность, нежели модель повышения ионной связи, которая не может обеспечить наблюдаемого повышения изомерного сдвига.

Магнитные поля на ядрах Fe^{57} для основных позиций незначительно уменьшаются с ростом x (рис. 3). Причем, в диапазоне $x = 0.9\text{—}1.2$ изменения отсутству-

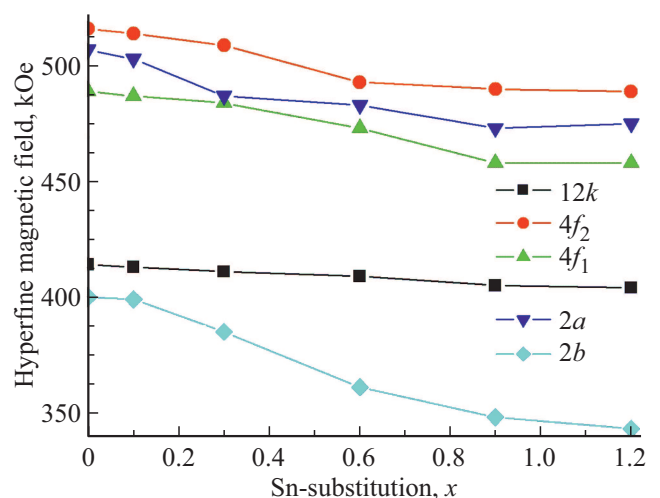


Рис. 3. Зависимость магнитных полей на ядрах Fe^{57} основных пяти позиций от формульного коэффициента Sn.

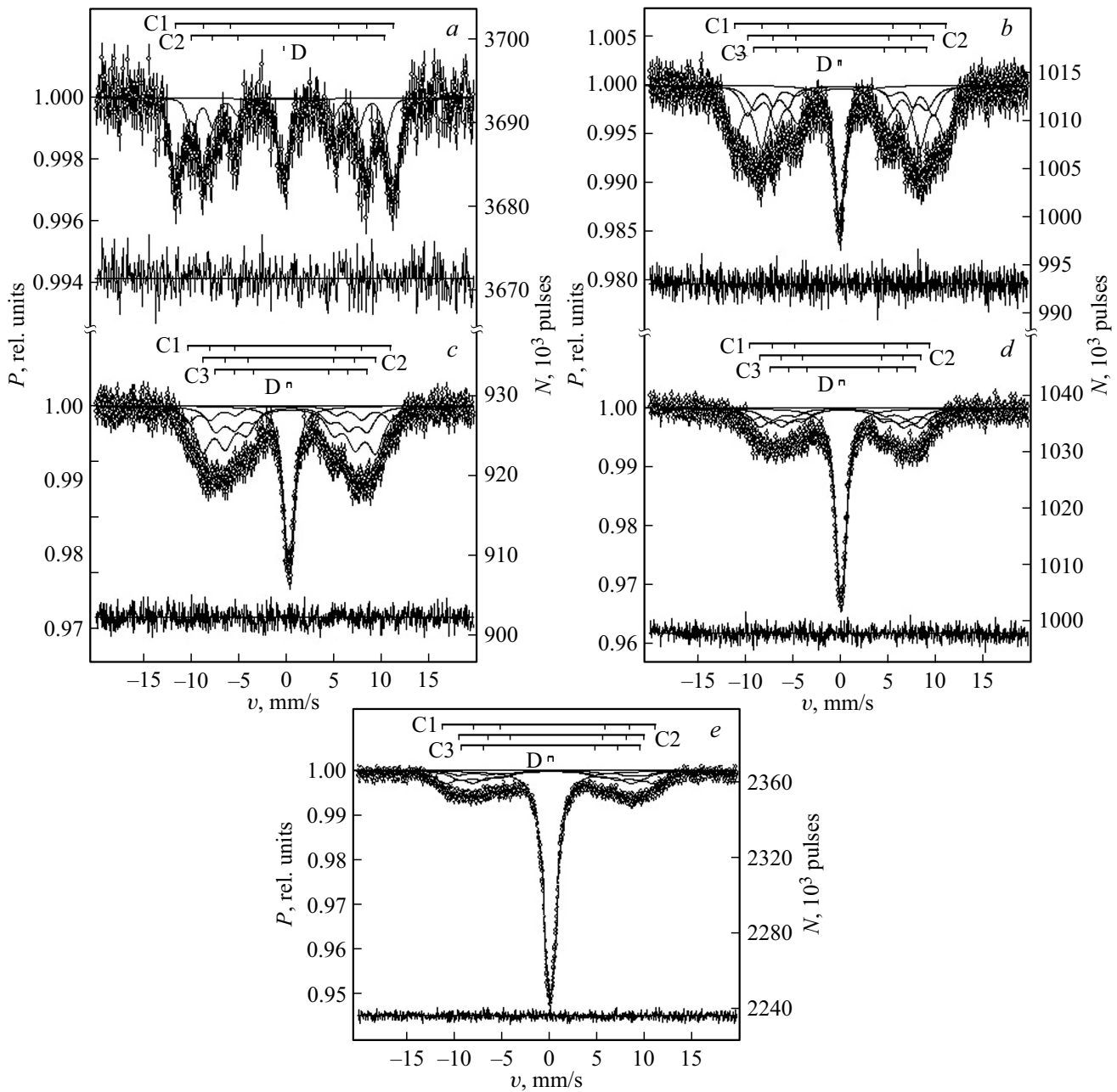


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры Sn^{119} гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ (300 K): *a* — $x = 0.1$; *b* — $x = 0.3$; *c* — $x = 0.6$; *d* — $x = 0.9$; *e* — $x = 1.2$.

ют, что связано с наступлением предела изоморфного вхождения олова в решетку гексаферрита. Наименьшие изменения проявляются для Fe^{3+} позиций $12k$, что, по-видимому, объясняется максимальной заселенностью этой позиции ионами Fe^{3+} . Однако в этих зависимостях наблюдается отличие от других случаев легирования немагнитными ионами, с увеличением числа которых в окружении ионов Fe^{3+} пропорционально уменьшаются магнитные поля на ядрах Fe^{57} , что позволяет определить цену одной связи в единицах кОе. Такой зависимости в данном случае нет и причиной этого, видимо, является тот факт, что на ядрах олова наводятся магнитные поля,

и образованные магнитные связи $\text{Fe}-\text{O}-\text{Sn}$ влияют на величины магнитных полей на ядрах Fe^{57} .

Определенный на основе соотношения интенсивности пиков в секстетах угол Θ между магнитным моментом образцов и вектором γ -излучения составил 55.2° , что указывает на тот факт, что объекты исследования являются изотропными.

Для дополнительного подтверждения вхождения олова в решетку гексаферрита, все образцы были изучены с помощью мёссбауэровской спектроскопии на Sn^{119} . На рис. 4 приведены полученные мёссбауэровские спектры. Как видно из рисунка, все спектры содержат

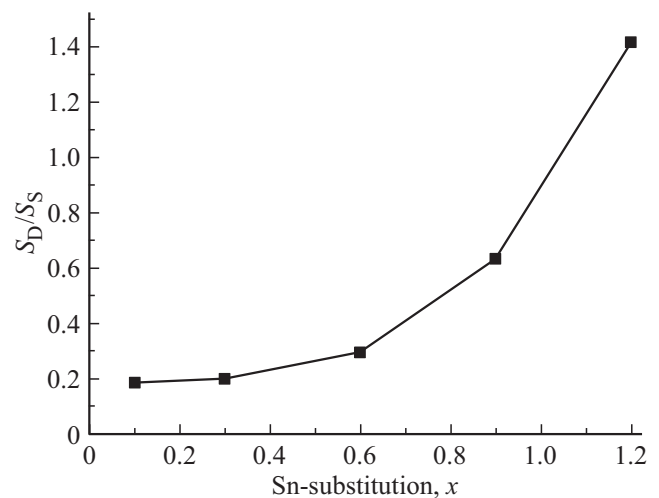
Таблица 2. Параметры мёссбауэровских спектров Sn^{119} $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($T = 300$ К)

Образец $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$	Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ , mm/s	Квадрупольное расщепление Δ , mm/s	Магнитные поля $H_{\text{эфф}}$, kOe	Площади компонент S , %	Ширина линии Γ , mm/s
$x = 0.1$	C1(12k)	0.11	-0.03	172	62.9	1.41
	C2(4f ₂)	0.33	0.31	153	22.0	1.14
	D(SnO ₂)	-0.01	0.00	0	15.9	1.74
$x = 0.3$	C1(12k)	0.09	-0.04	166	41.1	1.89
	C2(4f ₂)	0.20	-0.21	145	23.4	1.42
	C3(2a)	0.127	-0.03	136	18.8	1.8
	D(SnO ₂)	0.027	0.22	0	16.8	1.19
$x = 0.6$	C1(2a)	-0.06	-0.22	155	16.2	1.89
	C2(12k)	0.09	-0.12	134	40.8	1.89
	C3(4f ₂)	0.22	-0.05	118	20.1	1.78
	D(SnO ₂)	0.02	0.42	0	22.9	1.14
$x = 0.9$	C1(2a)	-0.07	0.07	140	16.8	2.27
	C2(12k)	0.09	-0.18	127	26.3	2.05
	C3(4f ₂)	0.29	-0.16	114	18.1	2.14
	D(SnO ₂)	0.01	0.42	0	38.9	1.09
$x = 1.2$	C1(12k)	0.14	-0.25	130	18.7	1.93
	C2(2a)	0.14	-0.22	115	8.8	1.23
	C3(4f ₂)	0.06	-0.07	110	13.9	1.90
	D(SnO ₂)	0.02	0.48	0	58.6	1.02

сверхтонкую магнитную структуру. Изомерный сдвиг ионов олова соответствует его форме Sn^{4+} . Наличие магнитной структуры во всех спектрах однозначно указывает на то, что в этих образцах часть олова вошла в решетку гексаферрита. Наличие дублета даже при $x = 0.1$ свидетельствует, что в решетку вошло меньше 0.1 формульного коэффициента. Поскольку спектры Fe^{57} показывают, что олово вошло не во все позиции, то секстетов от Sn^{119} в спектрах должно быть меньше, чем в спектрах Fe^{57} .

В табл. 2 приведены полученные параметры мёссбауэровских спектров Sn^{119} объектов исследования. Интерпретация секстетов проводилась в соответствии с данными по спектрам Fe^{57} , показывающими большую заселенность ионами олова позиции 12k и меньшую 4f₂ и 2a. При этом, вследствие слабого разрешения секстетов, указанные позиции могут включать более широкий диапазон неэквивалентных положений ионов Sn^{4+} . Дублет D в соответствии с изомерным сдвигом, близким к 0, отражает наличие фазы SnO_2 .

Интересная информация была получена при сопоставлении площадей дублета и интегральной интенсивности всех секстетов. Оценивая соотношение площадей дублетов и секстетов (S_D/S_S) для всех образцов (рис. 5), можно видеть перегиб зависимости при $x = 0.6$, и дальнейший ее подъем, что показывает увеличение отношения (S_D/S_S) от x . Это подтверждает, что предел изоморфного вхождения олова в решетку гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ лежит в диапазоне $x = 0.6-0.9$.

**Рис. 5.** Отношения площадей в спектре дублета S_D и секстета S_S (S_D/S_S).

Для подтверждения интерпретации данных образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0.3$ и $x = 0.6$ их спектры Sn^{119} были сняты при 78 К (рис. 6. 1).

Для проверки заключения, что секстетов от Sn^{119} в спектрах должно быть меньше, чем в спектрах Fe^{57} , в спектре образца с $x = 0.3$ был произведен расчет распределения по магнитным полям (рис. 6. 2, b). Полученные результаты позволяют заключить, что оптимальным следует считать вариант разложения магнитной составляющей спектра на 3 секстета. Так, спектры ферритов с

Таблица 3. Параметры мёссбауэровских спектров $\text{Sn}^{119} \text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($T = 78 \text{ K}$)

Образец $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$	Компонента спектра	Изомерный сдвиг, mm/s	Квадрупольное расщепление Δ , mm/s	Магнитные поля $H_{\text{эфф}}$, kOe	Площади компонент S , %	Ширина линии Γ , mm/s
$x = 0.3$	C1(2a)	0.05	-0.10	229	15.5	1.33
	C2(4f ₂)	0.15	-0.09	216	19.2	1.74
	C3(12k)	0.14	-0.14	184	48.7	2.06
	D(SnO ₂)	0.03	0.13	0	16.6	1.27
$x = 0.6$	C1(2a)	0.04	-0.04	204	16.6	2.31
	C2(12k)	0.04	0.17	166	34.8	2.37
	C3(4f ₂)	0.65	-0.28	128	27.6	2.59
	D(SnO ₂)	0.07	0.49	0	21.0	0.98

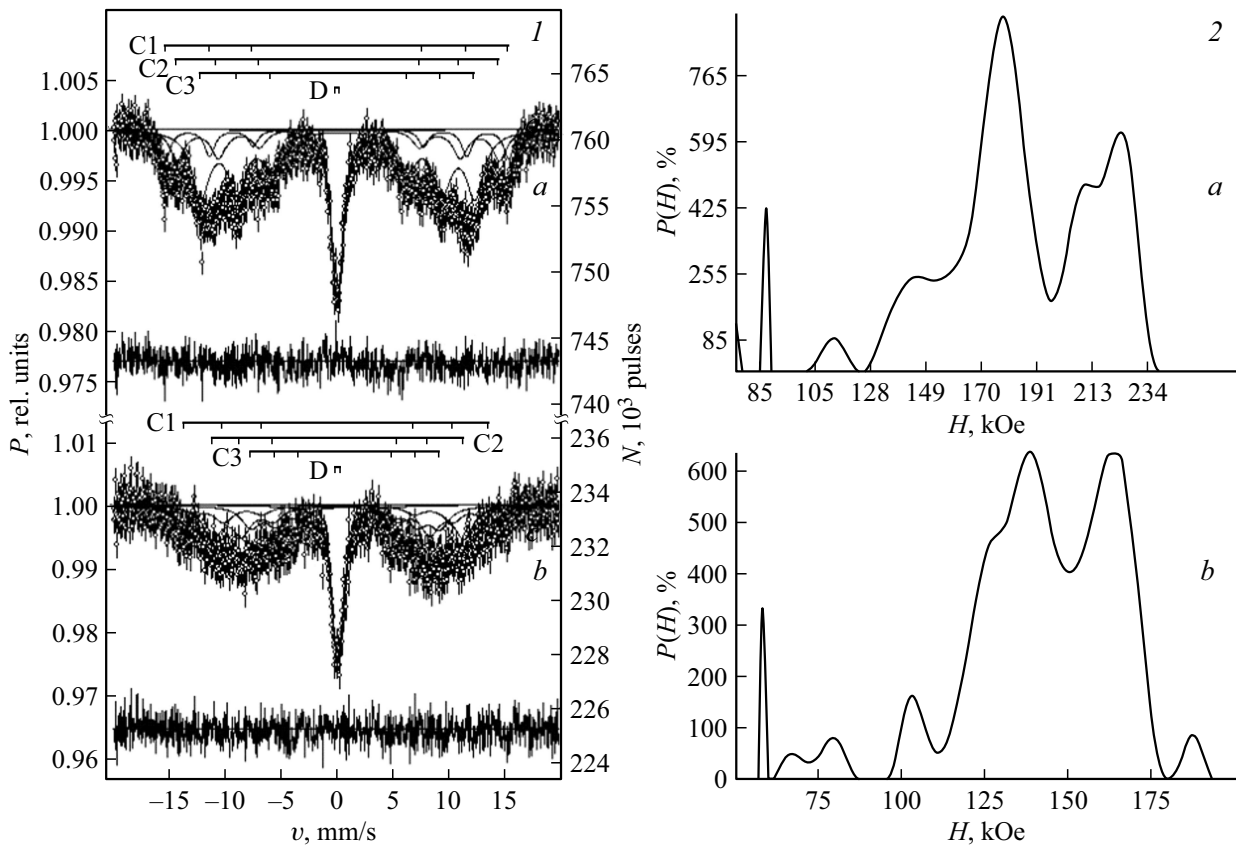


Рис. 6. Мёссбауэровские спектры Sn^{119} гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ (78 K) (1): *a* — $x = 0.3$; *b* — $x = 0.6$. Распределение магнитных полей в гексаферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ (2): *a* — $x = 0.3$ (78 K); *b* — $x = 0.3$ (300 K).

$x = 0.3-0.9$ были разложены на три секстета и дублет, а спектр с $x = 0.1$ отличающийся от остальных, на два секстета и дублет.

Разложение спектра с $x = 0.3$ (78 K) уточнялось по распределению магнитных полей (рис. 6.2, *a*). Полученные результаты приведены в табл. 3. Видно, что наибольшие площади имеют секстеты $12k$ и $4f_2$ и в меньшей мере $2a$. Это подтверждает вывод, сделанный из анализа мёссбауэровских спектров Fe^{57} по предпочтению вхождения олова в эти позиции. Понижение температуры измерения улучшило разрешение в спектрах и привело к увеличению магнитных полей на ядрах ионов Sn^{119} .

Для получения сведений о магнитных свойствах гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ были измерены его намагниченность насыщения и коэрцитивная сила. Зависимости этих параметров от степени замещения x представлены на рис. 7.

Вид зависимости намагниченности от коэффициента x (рис. 7, *a*) показывает отсутствие ее линейности, что объясняется изменениями заселенности позиций ионами Fe^{3+} при разнонаправленности их магнитных моментов: у ионов в позициях $12k$, $2a$ и $2b$ они условно направлены вверх, а в $4f_1$ и $4f_2$ — условно вниз. Зависимость коэрцитивной силы от концентрации Sn (рис. 7, *b*) по-

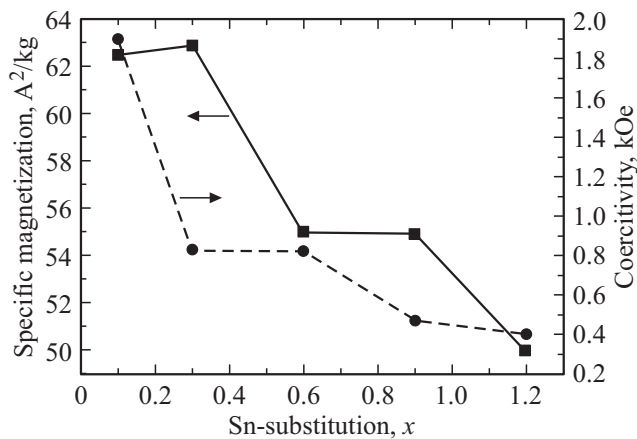


Рис. 7. Намагниченность насыщения и коэрцитивная сила гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ в зависимости от формульного коэффициента Sn.

казывает ее резкий спад при концентрации $x = 0.3$. Это, видимо, связано с тем, что вблизи концентрации $x = 0.3$ наблюдается некоторое увеличение намагниченности насыщения за счет уменьшения заселенности позиции $4f_2$. Полученные значения коэрцитивной силы позволяют считать гексаферрит $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ довольно магнитомягким материалом.

4. Заключение

В результате проведенных исследований гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ показано, что легирование $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ оловом выполняется с ограниченным гетеровалентным изоморфизмом по схеме $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$. Установлено, что по большей части изоморфные замещения реализуются в позиции $12k$ в диапазоне $0.1 < x < 0.6$, и, в меньшей степени, в позициях $4f_2$ и $2a$. Установлен предел гетеровалентного изоморфного замещения железа оловом в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$, приходящийся на значение x в промежутке от 0.6 до 0.9. Обнаружен электронный обмен $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ в диапазоне $x = 0.1 - 1.2$ в шпинельном блоке структуры $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$, диагностированный по величине изомерного сдвига аналогично наблюдаемому в магнетите. Наличие дополнительных секстетов в мёссбауэровских спектрах гексаферрита бария объяснено локализацией ионов Sn^{4+} преимущественно в позициях $12k$, $4f_2$ и $2a$ и обрывом обменных связей $\text{Fe}(12k)-\text{O}-\text{Sn}(12k)$, $\text{Fe}(4f_2)-\text{O}-\text{Fe}(12k)$, $\text{Fe}(2a)-\text{O}-\text{Fe}(12k)$. Зависимость намагниченности насыщения $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ показала отсутствие ее линейности, вследствие изменения заселенности позиций ионами Fe^{3+} при разнонаправленности их магнитных моментов. Измерения мёссбауэровского спектра гексаферрита при 78 К подтвердили преимущественное вхождение олова в позиции $12k$, $4f_2$ и $2a$.

Проведенные исследования показывают возможность использования гексаферрита бария, легированного оловом, как магнитомягкого материала в магнитоэлектрони-

ке, а также возможность получения образцов с наперед заданными магнитными свойствами.

Финансирование работы

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00694 от 06 мая 2019).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.М. Летюк, В.Г. Костишин, А.В. Гончар. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. МИСиС, М. (2005). 352 с.
- [2] А.В. Куничев, А.В. Подольский, И.Н. Сидоров. Ферриты. Магниты и магнитные системы. ЛИК, М. (2004). 358 с.
- [3] А. Устинов, В. Кочемасов, Е. Хасьянова. Электроника: НТБ **8**, 148, 86 (2015).
- [4] А.В. Труханов, В.Г. Костишин, В.В. Коровушкин, Л.В. Панина, С.В. Труханов, В.А. Турченко, И.С. Поляков, Р.Х. Рахматуллин, Г.А. Филатов, Т.И. Зубарь, В.В. Олейник, Е.С. Яковенко, Л.Ю. Мацуёй, Л.Л. Вовченко, В.Л. Лануец, Е.Л. Труханова. ФТТ **60**, 9, 1723 (2018).
- [5] 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).
- [6] 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**, 2, 229 (2021).
- [7] М.С. Никитин, А.В. Рябов. Вестн. ЮУрГУ **14**, 51 (2011).
- [8] М.С. Никитин, А.В. Рябов. Вестн. ЮУрГУ **15**, 102 (2012).
- [9] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко. Идентификация U-центров в кристаллических и стеклообразных полупроводниках и полуметаллах методом мёссбауэровской спектроскопии. Наука, СПб. (2010). 279 с.
- [10] Р.А. Кастро. Двухэлектронные примесные центры как инструмент исследования халькогенидных стеклообразных полупроводников. РГПУ им. А.И. Герцена, СПб. (2006). 132 с.
- [11] В.А. Бордовский, Н.И. Анисимова, Ф.С. Насрединов. Изв. РГПУ им. А.И. Герцена **79**, 18 (2009).
- [12] П.Б. Фабричный, А.М. Бабешкин, А.Н. Несмеянов, В.Н. Онучак. ФТТ **12**, 7, 2032 (1970).
- [13] T. Birchall, C. Hallett. Solid State Commun. **56**, 1, 77 (1985).
- [14] M.C. Cadée, D.J.W. Ijdo. J. Solid State Chem. **52**, 302 (1984).
- [15] K. Iwachi, Y. Ikeda, N. Koizumi, Y. Bando. J. Magn. Magn. Mater. **31-34**, 1384 (1983).
- [16] A.K. Mishra, T.P. Sinha, S. Bandyopadhyay, D. Das. Mater. Chem. Phys. **125**, 1-2, 252 (2011).
- [17] F. Haberey, K. Kuncl, M. Velicescu. Int. J. Magn. **5**, 161 (1973).
- [18] R.C. Pullar. Prog. Mater. Sci. **57**, 1191 (2012).
- [19] F. Menil. J. Phys. Chem. Solids **46**, 7, 763 (1985).
- [20] В.В. Коровушкин, А.В. Труханов, В.Г. Костишин, И.М. Исаев, И.В. Щетинин, Н.М. Дуров, А.Ю. Миронович, И.О. Минкова, К.А. Астапович. ФТТ **62**, 5, 789 (2020).
- [21] E.J.W. Verwey, P.W. Haayman. Physica **8**, 9, 979 (1941).

Редактор Т.Н. Василевская