

УДК 535.421+537.622+538.91

## УТОЧНЕНИЕ АТОМНОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ( $x = 0.1-1.2$ ) МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

© 2019 г. В. А. Турченко<sup>1, 2, \*</sup>, А. М. Балагуров<sup>1</sup>, С. В. Труханов<sup>3</sup>, А. В. Труханов<sup>3, 4</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт, 83114 Донецк, Украина

<sup>3</sup>ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», 220072 Минск, Беларусь

<sup>4</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: [turchenko@jinr.ru](mailto:turchenko@jinr.ru)

Поступила в редакцию 15.01.2018 г.

После доработки 15.01.2018 г.

Принята к публикации 15.01.2018 г.

Методом дифракции нейтронов проведены структурные исследования твердых растворов бариевых ферритов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  с частичным замещением ионов железа диамагнитными ионами индия ( $x = 0.1-1.2$ ). Экспериментальные исследования керамических образцов выполнены при комнатной температуре на дифрактометре высокого разрешения, что позволило получить прецизионную информацию об изменениях кристаллической и магнитной структур, а также микроструктурных параметров. Проведено сопоставление расчетных моделей кристаллической структуры составов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  в рамках двух пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$  и  $R\bar{6}_3/mc$ . Твердые растворы бариевых ферритов сохраняют гексагональный тип кристаллической структуры во всем исследованном интервале концентраций индия, а их ферримагнитная структура описывается моделью Гортера с ориентацией магнитных моментов ионов железа вдоль гексагональной оси. В бариевых ферритах, частично замещенных ионами индия, обнаружена спонтанная поляризация. Полный магнитный момент, приходящийся на формульную единицу, уменьшается по мере замещения ионов железа диамагнитными ионами индия. Наблюдается увеличение микродеформаций в кристаллитах с ростом концентрации ионов In, что связано с возрастающим беспорядком системы в результате статистического распределения по магнитным подрешеткам диамагнитных ионов индия.

**Ключевые слова:** бариевые ферриты, нейтронная дифракция, кристаллическая и магнитная структура.

**DOI:** 10.1134/S0207352819020161

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллическая структура бариевых ферритов и твердых растворов на их основе считается изоструктурной мегнетоплюмбиту  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , впервые изученному Адельскольдом [1] еще в 1938 г. Как правило, она хорошо описывается в рамках пространственной группы  $R\bar{6}_3/mmc$  (№ 194), с гексагональной элементарной ячейкой  $a = b \approx 5.90 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 23.30 \text{ \AA}$ , содержащей две формульные единицы. При описании структуры в этой группе ионы железа занимают пять неэквивалентных кристаллографических позиций:  $2a$ ,  $4f_{\text{VI}}$  и  $12k$  – с октаэдрическим;  $2b$  – с тригонально-бипирамидальным и  $4f_{\text{IV}}$  – с тетраэдрическим кислородным окружением.

Для улучшения функциональных свойств бариевых ферритов, необходимых для их практического применения, используется понижение со-

держания ионов железа по сравнению со стехиометрической формулой путем применения легирующих добавок, например, в виде диамагнитных ионов Al, Sc, Ga и др., которые изменяют число связей между магнитоактивными ионами железа. Замещение ионов железа в определенных кристаллографических позициях при сохранении магнитной матрицы феррита может оказывать существенное влияние на величину валентных углов и межатомных расстояний в связях Fe–O–Fe [2], и, как следствие, влиять на парный обменный интеграл и величину подрешеточного обмена [3]. Этой цели можно достигнуть благодаря предпочтению некоторых химических элементов к определенным кристаллографическим позициям. Например, при невысоких концентрациях ионы  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  замещают ионы  $\text{Fe}^{3+}$  преимущественно в кристаллографических позициях  $4f_{\text{IV}}$  и  $4f_{\text{VI}}$  [4], ионы Sc – в  $2b$ -позициях структуры магнетоплюм-



бита [5, 6], тогда как ионы  $Al^{3+}$ , при невысоких уровнях замещения, из-за малого значения их ионного радиуса, могут распределяться статистически по всем неэквивалентным положениям магнитной решетки гексагонального феррита. Уточнение данных нейтронной дифракции, выполненное ранее в работе [7], показало, что при малых уровнях замещения ионами In, обладающих большим ионным радиусом, диамагнитные ионы могут равновероятно распределяться в кристаллографических позициях  $2a$  и  $2b$ .

Сравнительно недавние исследования, казалось бы, уже достаточно хорошо изученных бариевых ферритов, обнаружили в стехиометрическом составе  $BaFe_{12}O_{19}$  [8] и в твердых растворах  $BaFe_{12-x}Sc_xMg_{\delta}O_{19}$  ( $x = 1.6, 1.7; \delta = 0.05$ ) [9] сегнетоэлектрическую поляризацию, которая при комнатной температуре может достигать значения  $11.8$  мкКл/см<sup>2</sup>, что в два раза выше наблюдаемой в мультиферроике  $BiFeO_3$  ( $\sim 6.1$  мкКл/см<sup>2</sup>) [10]. Если учесть, что температура Кюри бариевых ферритов может составлять  $\sim 700$  К, то их следует рассматривать как перспективные мультиферроики. Следует отметить, что сам механизм возникновения сегнетоэлектрической поляризации в этих материалах остается дискуссионным. Так, например, ее возникновение в  $BaFe_{12-x}Sc_{0.9}O_{19}$  [9] связывают с наличием конической магнитной структуры, которая была установлена методом дифракции нейтронов при  $77$  К [11, 12]. В работах [2, 8, 13, 14] возникновение сегнетоэлектрической поляризации объясняется появлением ненулевого дипольного электрического момента вследствие искажения кислородного окружения магнитоактивного иона железа в виде октаэдров, тетраэдров и т.д., возникающего при смещении катиона железа к одному из анионов кислорода. Однако последнее предположение невозможно представить в рамках centrosymmetric пространственной группы  $R\bar{6}_3/mmc$ .

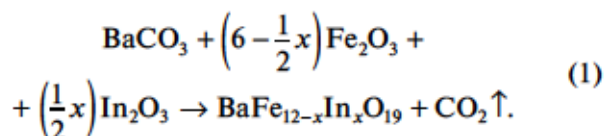
Наиболее вероятным объяснением локального нецентросимметричного положения иона железа может быть испытываемый кристаллической структурой переход типа порядок–беспорядок, что должно проявиться в понижении пространственной симметрии до  $R\bar{6}_3mc$  [15]. Ранее, возможность описания кристаллической структуры бариевого феррита в рамках полярной пр. гр.  $R\bar{6}_3mc$  (№ 186) была предложена в работе [15], на основании анализа рамановского спектра монокристалла  $BaFe_{12}O_{19}$ , но никакой кристаллографической информации с указанием положений атомов, приведено не было.

В настоящей работе методом дифракции нейтронов изучено влияние частичного замещения магнитоактивных ионов железа диамагнитными ионами индия на кристаллическую и магнитную

структуры  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$  в широком интервале концентраций ( $x = 0.1–1.2$ ). Она в некоторой степени является продолжением нашего подробного исследования влияния замещения  $Fe \rightarrow Al$  в таком же интервале концентраций и в широком диапазоне температур [16–18]. Исследование твердого раствора  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$  интересно тем, что ионный радиус  $In^{3+}$  ( $r = 0.94$  Å) существенно превосходит ионный радиус  $Fe^{3+}$  ( $r = 0.645$  Å) [19] и, следовательно, можно ожидать значительного влияния легирующих ионов на кристаллическую и магнитную структуру. Еще одной особенностью работы является использование дифрактометра высокого разрешения для измерения нейтронограмм  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$ , что позволило получить сведения как о кристаллической и магнитной структурах, так и о микроструктуре исследованных образцов. Совокупность полученных данных может служить основой для разработки феноменологической модели, объясняющей природу проявления мультиферроидных свойств в поликристаллических образцах замещенных гексаферритов М-типа с коллинеарной структурой.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Поликристаллические образцы  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$  ( $x = 0.1; 0.3; 0.6; 0.9$  и  $1.2$ ) получены по технологии, описанной в [20], из оксидов  $Fe_2O_3$ ,  $In_2O_3$  марки “ЧДА” и карбоната  $BaCO_3$ , взятых в соответствующих пропорциях:



Исходные составы подвергались синтезирующему обжигу на воздухе при  $1200^\circ C$  (6 ч), а затем спекались при  $1300^\circ C$  (6 ч), после спекания образцы медленно охлаждались ( $\sim 100^\circ C/ч$ ).

Измерения высоковольтной электрической поляризации выполняли на установке, описанной в работе [21]. Конфигурацию электрического поля использовали в виде биполярных импульсов (пилообразного биполярного напряжения), подаваемых на измеряемый конденсатор. Время нарастания пилообразного напряжения составляло  $0.1$  с, а частота –  $2.5$  Гц. Амплитуда напряжения изменялась дискретно от  $200$  до  $1000$  В с шагом  $200$  В. Электроды для измерения электрической поляризации наносились в виде серебряной пасты с последующей термической обработкой при температуре  $200^\circ C$ .

Исследование кристаллической и магнитной структуры образцов проведено при комнатной температуре на фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) [22] на импульсном реакторе ИБР-2 в Дубне с относительно большой базой



(~20 м) от быстрого фурье-прерывателя до образца. Применение корреляционного метода набора данных позволило достичь исключительно высокой разрешающей способности ( $\Delta d/d \approx 0.001$ ), которая практически не зависит от межплоскостного расстояния в широком интервале  $d_{hkl}$ . Измерение нейтронограмм высокого разрешения осуществлялось детекторами, расположенными при больших углах рассеяния  $\pm 152^\circ$ , в интервале межплоскостных расстояний от 0.6 до 3.6 Å. Анализ нейтронограмм по методу Ритвельда выполнялся с помощью программного пакета FullProf [23] с использованием встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния и магнитных форм-факторов.

Концентрационные изменения микроструктурных параметров определяли из анализа ширины отдельных дифракционных пиков с заданием модельной функции их профиля. Разделить вклад характерных величин микродеформаций в кристаллитах и средних размеров областей когерентного рассеивания возможно из-за их различного влияния на ширину дифракционных пиков посредством сопоставления уширения дифракционных пиков исследуемых образцов с функцией разрешения ФДВР, которая была определена в ходе отдельного эксперимента с эталоном  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (SRM-676 NIST, США).

Ширины дифракционных пиков  $W_{hkl}$ , исследуемых образцов, имеют следующую зависимость от  $d_{hkl}$ :

$$W^2 = C_1 + (C_2 + C_3)d^2 + C_4d^4, \quad (2)$$

где константы  $C_1$  и  $C_2$  определяют разрешение дифрактометра,  $C_3 \sim (2\epsilon)^2$ ,  $C_4 \sim (1/L)$ ,  $\epsilon$  – микродеформация,  $L$  – характерный размер когерентно рассеивающих блоков. Строя зависимость  $W^2$  от  $(d^2)$  в достаточно широком интервале  $d_{hkl}$  можно разделить вклады микродеформаций кристаллитов и размерного эффекта в уширение дифракционных пиков и определить величины  $\epsilon$  и  $L$ .

Температура Кюри всех образцов определялась пондеромоторным методом в ходе измерений их удельной намагниченности в интервале температур 300–800 К и внешнем магнитном поле 0.86 Тл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

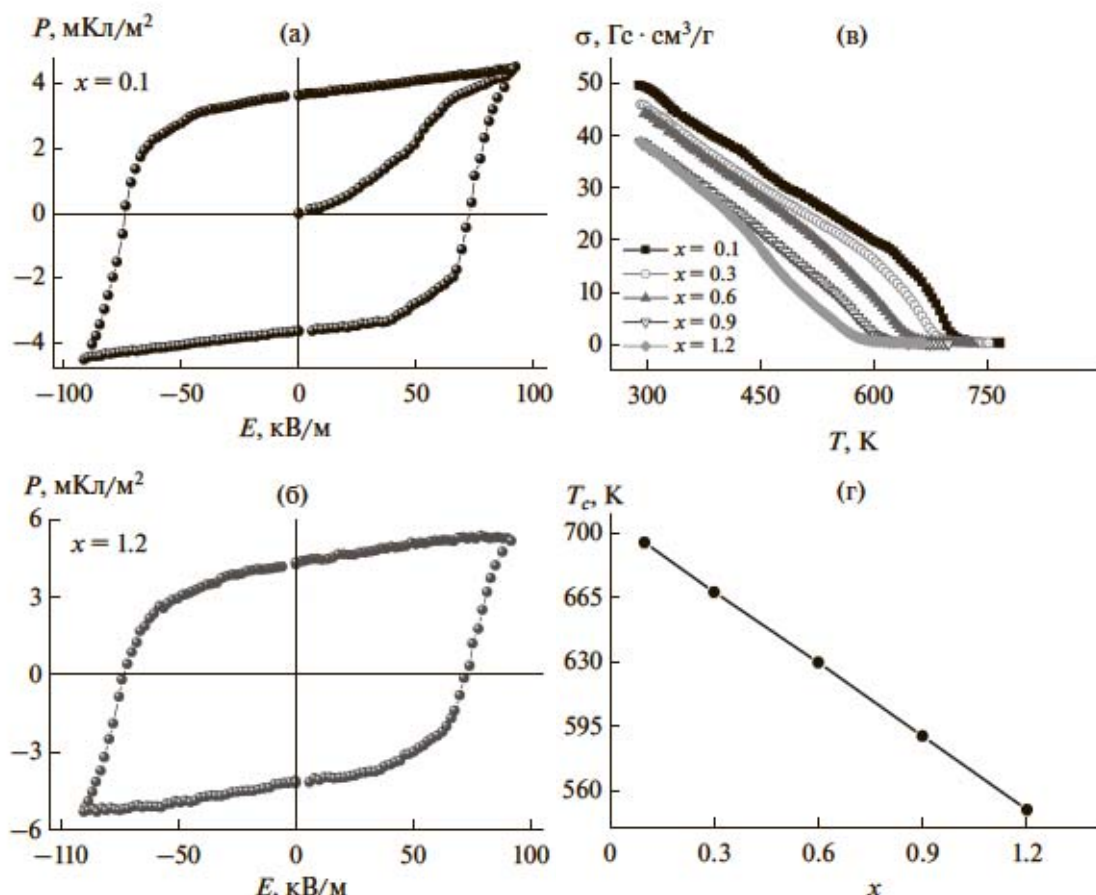
**Электрофизические свойства.** На рис. 1а, 1б представлены петли электрического гистерезиса поляризации для образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.1$  и 1.2) при комнатной температуре. Наличие ненулевой спонтанной поляризации является принципиальным результатом данного исследования. После отключения электрического поля ( $E = 0$ ) в образцах  $x = 0.1$  и 1.2 наблюдается остаточная поляризация, величина которой достигает значений 3.6 и 4.3 мКл/м<sup>2</sup>, соответственно. Как уже упоми-

налось выше, такого рода сегнетоэлектрическая поляризация ранее наблюдалась в бариевых ферритах [2, 9, 24], однако механизм ее возникновения остается невыясненным. Появление ненулевого дипольного электрического момента, вследствие искажения кислородного окружения магнитоактивного иона железа, может быть следствием испытываемой кристаллической структурой перехода типа порядок–беспорядок, в результате чего кристаллическую структуру следует описывать в рамках не центросимметричной пространственной группы  $R6_3mc$  (№ 186). Поэтому, для исследования кристаллической структуры бариевых ферритов был привлечен метод нейтронной дифракции высокого разрешения.

**Магнитные свойства.** Температурные и концентрационные значения удельных намагниченностей образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , показаны на рис. 1в. Рост концентрации ионов индия приводит к уменьшению удельной намагниченности, величина которой уменьшается от 49.2 Гс · см<sup>3</sup>/г ( $x = 0.1$ ) до 38.5 Гс · см<sup>3</sup>/г ( $x = 1.2$ ) при комнатной температуре в поле 0.86 Тл, а значение температуры фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик уменьшается от ~695 К ( $x = 0.1$ ) до ~550 К ( $x = 1.2$ ) (рис. 1г). Подобное поведение температуры Кюри подтверждает замещение магнитоактивных ионов железа диамагнитными, вследствие чего магнитный порядок разрушается при более низких значениях температуры, что согласуется с данными [17, 25, 26].

**Кристаллическая структура.** Пример нейтронограммы, измеренной при комнатной температуре и обработанной по методу Ритвельда, приведен на рис. 2. Согласно экспериментальным данным все исследованные образцы являются однофазными, в отличие от ранее опубликованной нами работы [27], и обладают гексагональной элементарной ячейкой. Как отмечено во Введении, для описания структуры бариевых ферритов, кроме стандартной для них центросимметричной пр. гр.  $R6_3/mmc$ , есть основания использовать нецентросимметричную группу  $R6_3mc$ . Соответственно, в настоящей работе уточнение атомной структуры проведено для обоих возможных вариантов. Общий вид элементарных ячеек для обеих групп  $R6_3/mmc$  и  $R6_3$  приведен на рис. 3а, 3б. Результаты уточнения атомных структур исследованных составов методом Ритвельда приведены в табл. 1 и 2. В ходе расчетов уточнялись атомная и коллинеарная магнитная структура (см. ниже), тепловые колебания атомов учитывались в изотропном приближении. Высокое разрешение дифрактометра и, соответственно, большое число отдельных стоящих пиков обеспечили хорошую сходимость процесса минимизации. Уточнение параметров элементарных ячеек в рамках пространственных групп  $R6_3/mmc$  и  $R6_3mc$  показало их совпадение в





**Рис. 1.** Полевая зависимость поляризации твердых растворов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , измеренная при 300 К:  $x = 0.1$  (а);  $x = 1.2$  (б); температурные зависимости удельной намагниченности образцов;  $x = 0.1-1.2$  (в); концентрационная зависимость температуры Кюри (г).

пределах статистических ошибок. Сопоставление стандартных факторов соответствия расчета и эксперимента указывает на то, что кристаллическая структура достаточно хорошо может быть описана в рамках обеих этих пространственных групп. Несколько меньшие значения  $R$ -факторов и  $\chi^2$  в случае группы  $P6_3mc$  являются естественными вследствие большего количества структурных параметров.

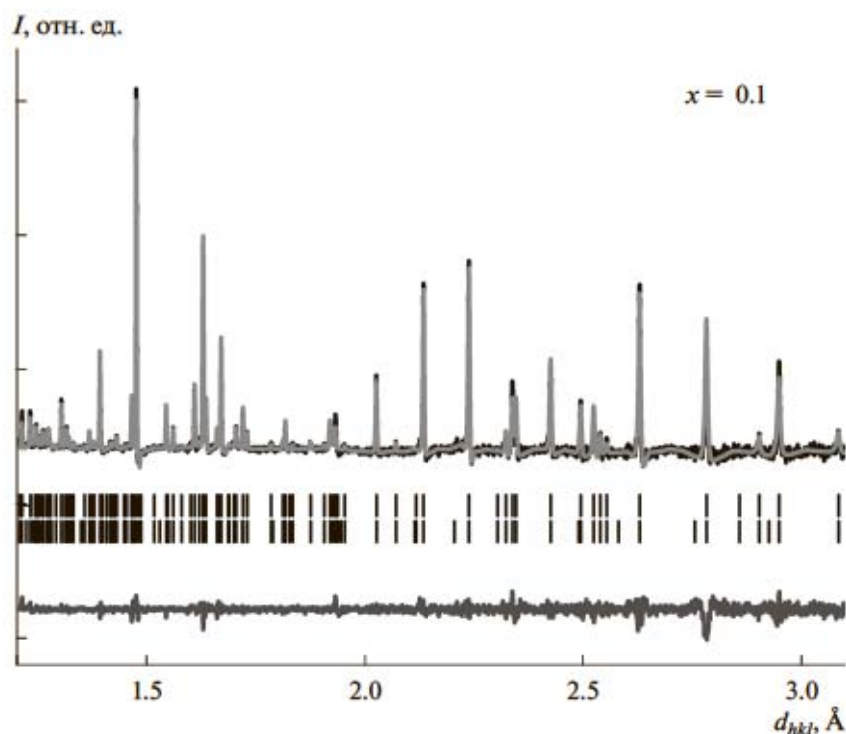
Выше уже отмечено, что объяснить в рамках centrosymmetric группы  $P6_3/mmc$  возникновение ненулевой спонтанной поляризации, приведенной на рис. 1, искажением кислородных октаэдров, не представляется возможным. Наоборот полярная группа  $P6_3mc$  допускает возникновение сегнетоэлектрических свойств, вследствие появления ненулевого дипольного электрического момента.

Сравнение структурных особенностей двух пространственных групп: centrosymmetric  $P6_3/mmc$  (№ 194) и неcentrosymmetric  $P6_3mc$  (№ 186) позволяет понять причину возникнове-

ния ненулевого дипольного электрического момента.

В четырех кислородных октаэдрах, расстояния между ионами железа, составляют 2.148 и 1.965 Å для Fe4–O3 и Fe4–O5, соответственно, при различных концентрациях ионов In (табл. 3). Однако из-за наличия центра инверсии в пр. гр.  $P6_3/mmc$ , такие смещения ионов железа относительно локальных центров симметрии кислородных октаэдров, компенсируют друг друга и не приводят к появлению ненулевого дипольного электрического момента.

При рассмотрении аналогичных четырех кислородных октаэдров в случае пр. гр.  $P6_3mc$  наблюдается различная степень их искажения, например, для состава  $x = 0.1$ : в двух октаэдрах (рис. 4б) межионные расстояния Fe4–O3 и Fe4–O5 имеют значения 2.215 и 1.879 Å, соответственно, а в двух других октаэдрах (рис. 4в) расстояния Fe44–O3 и Fe44–O55 имеют значения 2.079 и 1.961 Å соответственно. Такое различие в искажении кислородных октаэдров в пр. гр.  $P6_3mc$ , обусловленное отсутствием центра инверсии, может быть при-



**Рис. 2.** Нейтронный дифракционный спектр BaFe<sub>12-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x = 0.1), измеренный при комнатной температуре и обработанный по методу Ритвелда. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная функция и разностная кривая, нормированная на статистическую ошибку. Вертикальные штрихи (сверху вниз) – рассчитанные положения дифракционных пиков атомной и магнитной структуры, соответственно.

чиной появлению ненулевого дипольного электрического момента, что и приводит к возникновению спонтанной электрической поляризации в твердых растворах бариевых ферритов [2, 15].

Аналогичное смещение ионов железа наблюдается в двенадцати кислородных октаэдрах в позициях 12*k* (пр. гр. *P6<sub>3</sub>/mmc*) (рис. 4г), расстояния между ионами Fe5–O4 и Fe5–O5, для образца x = 0.1, имеют значения 2.104 и 1.928 Å, соответственно. Значения межатомных расстояний внутри кислородного окружения с ростом концентрации диамагнитных ионов индия приведено в табл. 3.

Соответственно, в пр. гр. *P6<sub>3</sub>mc*, из двенадцати кислородных октаэдров, расположенных в кристаллографических позициях аналогичных пр. гр. *P6<sub>3</sub>/mmc*, шесть октаэдров в позиции 6*c* (рис. 4д), имеют отличное смещение ионов железа из локального центра симметрии, в сравнении с шестью другими (рис. 4е).

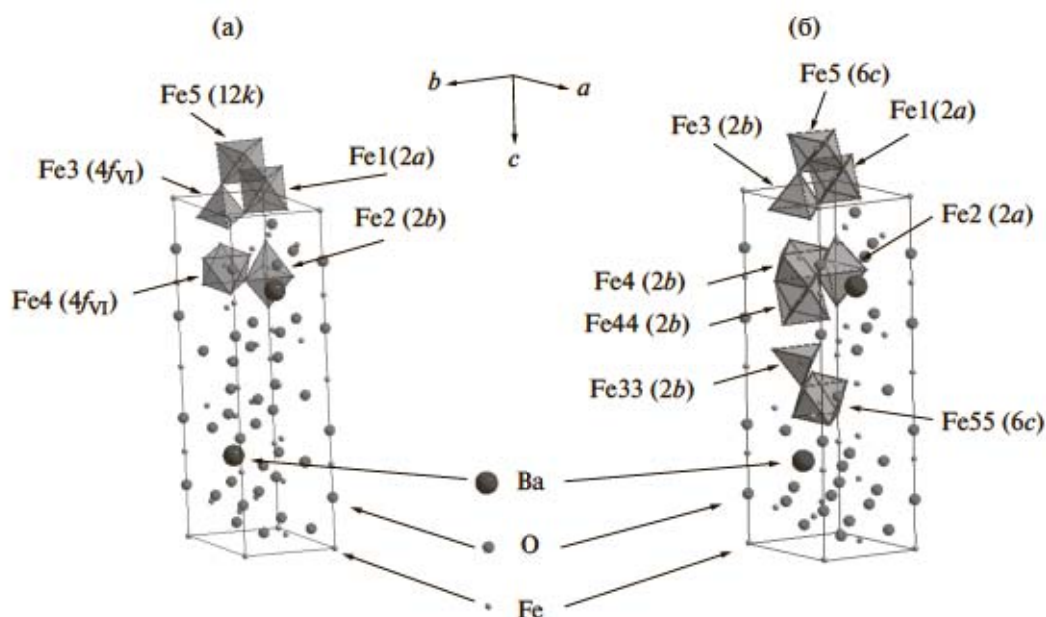
Наличие искаженных полиэдров в пр. гр. *P6<sub>3</sub>mc* позволяет, с некоторыми упрощениями, например, пренебрежением полярности отдельных связей в полиэдре, рассматривать их как сложные молекулы, дипольный момент в которых зависит от геометрической формы молекулы, т.е. полиэдра. Результаты расчета величин электрических

дипольных моментов, искаженных кислородных полиэдров в зависимости от химического состава, представлены в табл. 4. Согласно приведенным результатам, величины электрических дипольных моментов кислородных тетраэдров и октаэдров в позициях 2*b* и 6*c*, имеющих различную степень искажений, могут отличаться в 2–3 раза. Следует отметить, что искажения кислородных полиэдров (рис. 5), а, следовательно, и ориентация их электрических диполей, осуществляются вдоль гексагональной оси *c*.

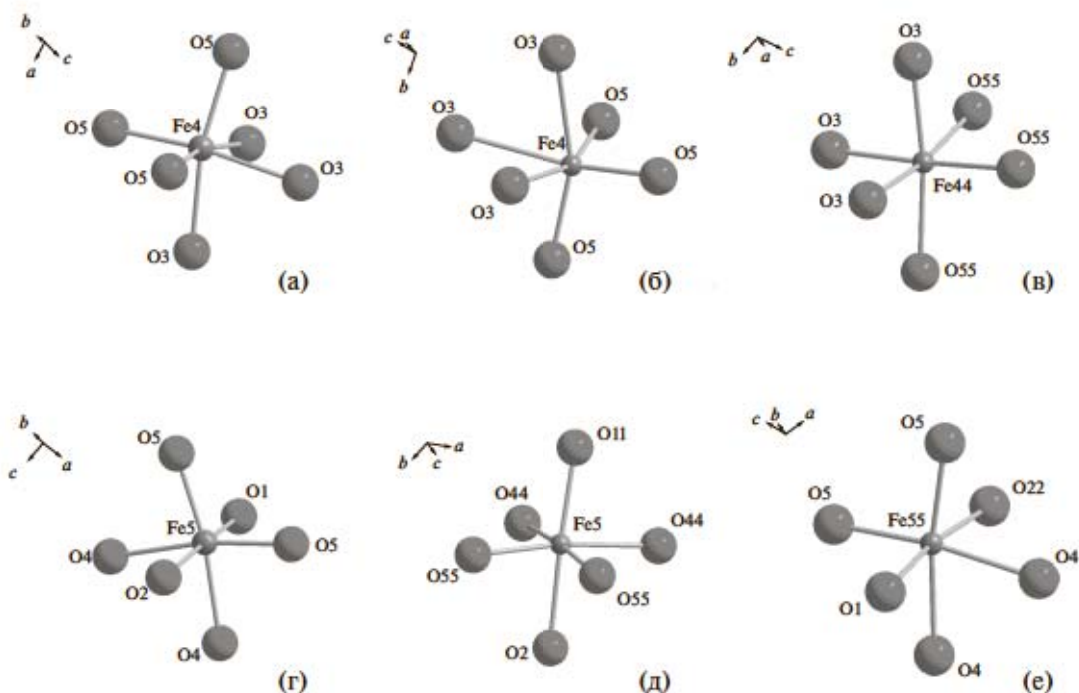
Зависимость параметров кристаллической решетки от концентрации ионов In приведена на рис. 6а. С увеличением содержания индия наблюдается увеличение объема элементарной ячейки. Такое поведение естественным образом объясняется замещением ионов Fe<sup>3+</sup> с меньшим ионным радиусом (*r* = 0.645 Å) ионами In<sup>3+</sup>, ионный радиус которых больше (*r* = 0.94 Å) [19].

**Магнитная структура.** Ферромагнитная структура твердых растворов бариевых гексаферритов BaFe<sub>12-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>19</sub> в интервале концентраций от x = 0.1 до 1.2 полностью удовлетворяет модели, предложенной Гортеном [28], согласно которой ионы Fe<sup>3+</sup>, в рамках пр. гр. *P6<sub>3</sub>/mmc*, занимают позиции с октаэдрическим (Fe1 – 2*a*, Fe4 – 4*f<sub>VI</sub>* и Fe5 – 12*k*), тетраэдрическим (Fe3 – 4*f<sub>IV</sub>*) и бипирамидальным





**Рис. 3.** Схема элементарных ячеек бариевого феррита с гексагональной структурой, построенных в рамках двух пространственных групп: а –  $P6_3/mmc$ ; б –  $P6_3mc$ . Стрелками отмечены положения химических элементов в объемах элементарных ячеек и кислородных многогранников, образованных вокруг ионов железа, с указанием занимаемых ими кристаллографических позиций, для двух пространственных групп:  $P6_3/mmc$  и  $P6_3mc$ .



**Рис. 4.** Схема искажений кислородных октаэдров вокруг ионов железа в позициях Fe4 –  $4f_{VI}$  (а) и Fe5 –  $12k$  (г) в рамках пр. гр.  $P6_3/mmc$  и в позициях Fe4 и Fe44 –  $2b$  (б, в) и Fe5 и Fe55 –  $6c$  (д, е) в рамках пр. гр.  $P6_3mc$ , обусловленное понижением симметрии элементарной ячейки ферритов бария из-за изменения их пр. гр.  $P6_3/mmc$  на пр. гр.  $P6_3mc$ .

(Fe2 –  $2b$ ) кислородным окружением. На нейтронограммах, полученных значительно ниже температуры фазового перехода парамагнетик–фер-

ромагнетик, приведенной на рис. 2, дополнительные магнитные пики не появляются, т.е. волновой вектор ферромагнитной структуры:  $\mathbf{k} =$

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки, стандартные факторы соответствия расчета и эксперимента и координаты атомов в твердых растворах бариевых ферритов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.1-1.2$ ), определенные при комнатной температуре методом Ритвельда в рамках пр. гр.  $P6_3/mmc$  (№ 194). Атомы находятся в позициях: Ba (2d) (2/3, 1/3, 1/4), (Fe/In)1 (2a) (0, 0, 0); (Fe/In)2 (2b) (0, 0, 1/4); (Fe)3 ( $4f_{IV}^*$ ) (1/3, 2/3, z); (Fe)4 ( $4f_{VI}^*$ ) (1/3, 2/3, z); (Fe/In)5 (12k) (x, 2x, z); O1 (4e) (0, 0, z); O2 (4f) (1/3, 2/3, z); O3 (6h) (x, 2x, 1/4); O4 (12k) (x, 2x, z); O5 (12k) (x, 2x, z)

Параметры атомов	x				
	0.1	0.3	0.6	0.9	1.2
a, Å	5.8954(2)	5.9039(1)	5.9165(2)	5.9283(2)	5.9325(1)
c, Å	23.2171(7)	23.2510(4)	23.3272(7)	23.3972(6)	23.4453(5)
V, Å <sup>3</sup>	698.83(3)	701.86(2)	707.18(4)	712.12(3)	714.59(3)
Fe3 ( $4f_{IV}$ )					
z	0.0291(2)	0.0268(3)	0.0288(3)	0.0278(2)	0.0257(3)
Fe4 ( $4f_{VI}$ )					
z	0.1874(2)	0.1903(2)	0.1883(2)	0.1889(2)	0.1819(3)
Fe5/In5 (12k)					
x	0.1671(7)	0.1686(7)	0.1669(8)	0.1683(7)	0.1666(9)
z	-0.1084(1)	-0.1079(1)	-0.1078(0)	-0.1078(1)	-0.1069(1)
O1 (4e)					
z	0.1509(3)	0.1504(3)	0.1491(4)	0.1475(3)	0.1461(4)
O2 (4f)					
z	-0.0526(4)	-0.0557(4)	-0.0536(4)	-0.0527(4)	-0.0503(4)
O3 (6h)					
x	0.1784(15)	0.1813(16)	0.1801(14)	0.1782(13)	0.1773(20)
O4 (12k)					
x	0.1572(0)	0.1569(12)	0.1627(0)	0.1592(0)	0.1568(14)
z	0.0525(2)	0.0521(2)	0.0523(2)	0.0519(2)	0.0533(2)
O5 (12k)					
x	0.5059(0)	0.5021(16)	0.5009(0)	0.5063(0)	0.5084(0)
z	0.1498(1)	0.1492(2)	0.1489(2)	0.1488(1)	0.1507(2)
$R_{wp}$ , %	14.8	16.4	14.2	12.0	16.9
$R_{exp}$ , %	10.04	11.03	9.26	8.40	11.92
$R_B$ , %	7.31	7.36	9.73	10.7	6.42
$R_{Mag}$ , %	6.66	8.21	14.7	11.0	6.39
$\chi^2$	2.18	2.20	2.36	2.05	2.00

\* Для кристаллографических позиций (Fe):  $f_{IV}$  – в четырехкратном окружении ионов кислорода,  $f_{VI}$  – в шестикратном окружении ионов кислорода.

= [0, 0, 0]. В случае полярной пр. гр.  $P6_3mc$  магнитная структура существенных изменений не претерпевает. Магнитные моменты ионов железа ориентированы вдоль оси легкого намагничивания, совпадающей с гексагональной осью c [29]. Ионы железа располагаются, соответственно, в позициях с октаэдрическим (Fe1 – 2a, Fe4 и Fe44 – 2b и Fe5 и Fe55 – 6c), тетраэдрическим (Fe3 и Fe33 – 2b) и бипирамидальным (Fe2 – 2a) кислородным окружением.

Замещение магнитоактивных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{In}^{3+}$  приводит к неравномерному распределе-

нию диамагнитных ионов по магнитным подрешеткам, что может проявиться в несколько различных значениях величин магнитных моментов для этих позиций, аналогично [30]. В табл. 5 приведены значения концентрационных зависимостей магнитных моментов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллографических позициях 2a, 2b,  $4f_{IV}$ ,  $4f_{VI}$  и 12k (для пр. гр.  $P6_3/mmc$  (№ 194)).

Увеличение концентрации диамагнитных ионов In в ближайшем окружении магнитоактивных ионов железа нарушает обменное взаимодействие между магнитными подрешетками, что



Таблица 2. Параметры кристаллической решетки, стандартные факторы соответствия расчета и эксперимента и координаты атомов в твердых растворах бариевых ферритов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.1-1.2$ ), определенные при комнатной температуре методом Ритвельда в рамках пр. гр.  $P6_3mc$  (№ 186). Атомы находятся в позициях: Ba (2b) (2/3, 1/3, z); (Fe/In)1 (2a) (0, 0, z); (Fe/In)2 (2a) (0, 0, z); (Fe)3 (2b) (1/3, 2/3, z); (Fe)33 (2b) (1/3, 2/3, z); (Fe)4 (2b) (1/3, 2/3, z); (Fe)44 (2b) (1/3, 2/3, z); (Fe/In)5 (6c) (x, 2x, z); (Fe/In)55 (6c) (x, 2x, z); O1 (2a) (0, 0, z); O11 (2a) (0, 0, z); O2 (2b) (1/3, 2/3, z); O22 (2b) (1/3, 2/3, z); O3 (6c) (x, 2x, z); O4 (6c) (x, 2x, z); O44 (6c) (x, 2x, z); O5 (6c) (x, 2x, z); O55 (6c) (x, 2x, z)

Параметры атомов	x				
	0.1	0.3	0.6	0.9	1.2
a, Å	5.8954(1)	5.9040(3)	5.9167(1)	5.9282(1)	5.9327(2)
c, Å	23.2168(5)	23.2513(11)	23.3274(5)	23.3969(6)	23.4456(9)
V, Å <sup>3</sup>	698.80(2)	701.89(6)	707.23(3)	712.10(3)	714.65(5)
Ba (2b)					
z	0.2588(15)	0.2625(0)	0.2527(13)	0.2543(12)	0.2443(21)
Fe1 (2a)					
z	-0.0037(0)	-0.0027(12)	-0.0002(9)	-0.0059(0)	-0.0082(12)
Fe2 (2a)					
z	0.2415(7)	0.2517(9)	0.2566(7)	0.2569(6)	0.2551(9)
Fe3 (2b)					
z	0.0337(8)	0.0341(9)	0.0165(6)	0.0219(9)	0.0248(10)
Fe33 (2b)					
z	0.4789(8)	0.4768(8)	0.4601(7)	0.4652(10)	0.4734(9)
Fe4 (2b)					
z	0.1822(9)	0.1793(7)	0.1784(6)	0.1839(8)	0.1745(9)
Fe44(2b)					
z	0.3035(8)	0.3005(8)	0.2991(5)	0.3043(9)	0.2979(9)
Fe5 (6c)					
x	0.1644(14)	0.1711(18)	0.1644(0)	0.1654(14)	0.1660(0)
z	-0.1062(9)	-0.1145(6)	-0.1124(0)	-0.1134(4)	-0.1167(9)
Fe55 (6c)					
x	0.1680(0)	0.1589(0)	0.1714(16)	0.1709(0)	0.1691(18)
z	0.6112(9)	0.6018(6)	0.6036(0)	0.6026(4)	0.5975(9)
O1 (2a)					
z	0.1599(14)	0.1496(13)	0.1449(11)	0.1445(11)	0.1357(12)
O11 (2a)					
z	0.3574(13)	0.3506(14)	0.3475(12)	0.3496(12)	0.3441(13)
O2 (2b)					
z	0.9399(12)	0.9335(9)	0.9421(12)	0.9372(0)	0.9361(15)
O22 (2b)					
z	0.5483(13)	0.5435(0)	0.5491(11)	0.5458(9)	0.5417(15)
O3 (6c)					
x	0.1828(16)	0.1789(21)	0.1755(18)	0.1809(13)	0.1819(21)
z	0.2509(14)	0.2478	0.2522(7)	0.2478(9)	0.2485(11)
O4 (6c)					
x	0.1519(22)	0.1621(0)	0.1563(0)	0.1643(0)	0.1619
z	0.0494(10)	0.0456(8)	0.0491(0)	0.0462(0)	0.0416(10)
O44 (6c)					
x	0.1589(0)	0.1590(0)	0.1537(0)	0.1509(0)	0.1514(22)
z	0.4463(13)	0.4409(7)	0.4443(4)	0.4424(4)	0.4369(10)
O5 (6c)					
x	0.5059(0)	0.4949(0)	0.4996(0)	0.4929(0)	0.4987(26)
z	0.1541(11)	0.1436(13)	0.1426	0.1457(3)	0.1415(0)
O55 (6c)					
x	0.5006(0)	0.5125(0)	0.5152(0)	0.5089(0)	0.5055(0)
z	0.3545(12)	0.3456(11)	0.3442(4)	0.3482	0.3429(4)
$R_{wp}$ , %	13.5	16.8	13.9	11.4	16.5
$R_{exp}$ , %	10.04	11.03	9.26	8.40	11.92
$R_B$ , %	7.13	8.79	9.64	10.0	6.96
$R_{Mag}$ , %	7.47	12.3	13.4	10.4	9.45
$\chi^2$	1.81	2.31	2.26	1.84	1.91



Таблица 3. Расстояния ион железа–лиганд в кристаллической структуре твердых растворов бариевых ферритов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.1-1.2$ ), определенные при комнатной температуре методом Ритвельда в рамках пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$  (№ 194)

Ионы	Кислородное окружение	x					
		0.1	0.3	0.6	0.9	1.2	
		расстояние, Å					
Fe1 (2a)	O4	6x	2.015	2.012	2.066	2.037	2.039
Fe2 (2b)	O3	3x	1.821	1.854	1.846	1.829	1.822
	O1	2x	2.301	2.316	2.354	2.399	2.436
Fe3 (4f <sub>IV</sub> )	O2	1x	1.896	1.918	1.922	1.884	1.782
	O4	1x	1.879	1.897	1.832	1.875	1.925
	O4	2x	1.879	1.898	1.833	1.875	1.926
Fe4 (4f <sub>VI</sub> )	O5	2x	1.965	1.965	1.965	1.965	1.965
	O5	1x	1.966	1.966	1.966	1.966	1.966
	O3	1x	2.148	2.148	2.148	2.148	2.148
	O3	2x	2.149	2.149	2.149	2.149	2.149
Fe5 (12k)	O1	1x	1.971	1.986	1.963	1.962	1.962
	O5	1x	1.928	1.938	1.952	1.926	1.926
	O5	1x	1.929	1.939	1.953	1.926	1.926
	O4	1x	2.104	2.112	2.129	2.132	2.132
		1x	2.105	2.113	2.129	2.132	2.132
	O2	1x	2.136	2.078	2.123	2.129	2.129

приводит к уменьшению величины их магнитных моментов. В рассматриваемом случае, для уменьшения расхождения между экспериментальными и расчетными интенсивностями в рамках пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$  предполагалось, что замещение ионов железа на In происходит в основном в 2a-, 2b- и 12k-позициях, и в меньшей степени в 4f<sub>IV</sub> и 4f<sub>VI</sub>. Подтвердить правильность предположения по распределению индия по соответствующим кристаллографическим позициям планируется в ходе проведения дополнительных исследований методом мёсбауэровской спектроскопии.

Результирующий магнитный момент, приходящийся на формульную единицу бариевого феррита ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) при температуре  $T$ , был рассчитан, согласно [31], по формуле:

$$M_{\text{total}} = 1[m_{2a}(\text{Fe1})] + 1[m_{2b}(\text{Fe2})] - 2[m_{4f_{IV}}(\text{Fe3})] - 2[m_{4f_{VI}}(\text{Fe3})] + 6[m_{12k}(\text{Fe5})], \quad (3)$$

где  $m_i$  – магнитный момент иона  $\text{Fe}^{3+}$  в  $i$ -ой подрешетке. Если магнитный момент иона  $\text{Fe}^{3+}$  при 0 К равен номинальной величине 5 мкм, то магнитный момент незамещенного  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  феррита составляет 20 мкм на формульную единицу (ф. ед.) [31]. Однако, расчеты магнитных моментов подрешеток исследованных составов, выполненные по нейтронным данным, дают для

полных магнитных моментов величины заметно меньшие, чем 20 мкм на формульную единицу. Это объясняется как влиянием диамагнитных ионов In, так и тепловым фактором, вызывающим разориентацию магнитных моментов, поскольку измерения были сделаны при комнатной температуре. Полученные значения  $M_{\text{total}}$  для различных концентраций приведены в табл. 5.

**Микроструктура.** Значения микроструктурных параметров (размер областей когерентного рассеяния и величину микродеформаций) определяли по полуширине нейтронных дифракционных пиков. Высокое разрешение фурье-дифрактометра позволило провести анализ концентрационных изменений микроструктуры образцов. Конечный размер областей рассеяния и микродеформаций в кристаллитах вносят вклад в ширину ( $W$ ) дифракционных пиков, различным образом зависящий от  $d_{hkl}$ , который для ФДВР описывается формулой (2). Измеренные для разных составов зависимости  $W^2(d^2)$  показаны на рис. 6б.

Из рис. 6б видно, что экспериментальные точки хорошо аппроксимируются линейными функциями, т.е. размерный эффект отсутствует ( $L > > 3000 \text{ Å}$ ), тогда как их наклон увеличивается с ростом концентрации ионов In относительно эталонного поликристаллического образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,



Таблица 4. Расстояния ион железа – лиганд и электрические дипольные моменты ( $\mu$ , D) кислородных полиэдров в кристаллической структуре твердых растворов бариевых ферритов  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$  ( $x = 0.1-1.2$ ), определенные при комнатной температуре методом Ритвельда в рамках пр. гр. *P6<sub>3</sub>mc* (№ 186)

Ионы	Кислородное окружение	$x$					
		0.1	0.3	0.6	0.9	1.2	
		Расстояние, Å					
Fe1 (2a) $\mu$ , D	O4	3x	1.981	2.003	1.971	2.082	2.033
	O44	3x	1.995	2.087	2.039	1.966	2.020
			0.12	0.699	0.56	0.963	0.103
Fe2 (2a) $\mu$ , D	O3	3x	1.880	1.833	1.801	1.871	1.875
	O11	1x	2.691	2.298	2.121	2.168	2.088
	O1	1x	1.896	2.374	2.606	2.630	2.800
			3.815	0.364	2.327	2.22	3.42
Fe3 (2b) $\mu$ , D	O4	1x	1.888	1.772	1.967	1.826	1.805
	O4	2x	1.888	1.772	1.968	1.826	1.805
	O2	1x	2.178	2.341	1.736	1.983	2.079
			5.28	9.588	2.605	0.631	4.339
Fe33 (2b) $\mu$ , D	O22	1x	1.609	1.551	2.077	1.886	1.601
	O44	1x	1.936	1.968	1.877	1.947	2.057
	O44	2x	1.936	1.968	1.878	1.948	2.057
			3.205	4.539	4.722	3.61	4.652
Fe4 (2b) $\mu$ , D	O5	2x	1.879	1.849	1.898	1.867	1.867
	O5	1x	1.879	1.850	1.899	1.868	1.868
	O3	1x	2.215	2.242	2.362	2.163	2.331
	O3	2x	2.216	2.242	2.362	2.164	2.332
			2.801	3.259	3.857	2.462	3.858
Fe44 (2b) $\mu$ , D	O3	1x	1.961	1.998	1.952	2.047	1.941
	O3	2x	1.961	1.998	1.952	2.047	1.941
	O55	2x	2.079	2.110	2.140	2.076	2.059
	O55	1x	2.079	2.110	2.141	2.077	2.059
			0.984	0.933	1.566	0.242	0.978
Fe5 (6c) $\mu$ , D	O11	1x	1.879	1.928	1.927	1.905	1.937
	O55	1x	1.939	1.866	1.935	1.900	1.936
	O55	1x	1.939	1.867	1.935	1.901	1.936
	O2	1x	2.031	2.000	2.148	2.093	2.119
	O44	1x	2.051	2.127	2.101	2.087	2.062
	O44	1x	2.052	2.127	2.102	2.088	2.062
			1.056	1.803	1.549	1.556	1.219
Fe55 (6c) $\mu$ , D	O1	1x	2.054	1.969	2.003	2.009	1.953
	O5	1x	1.941	2.019	1.916	2.002	1.994
	O5	1x	1.941	2.019	1.916	2.002	1.994
	O4	1x	2.179	2.097	2.110	2.169	2.148
	O4	1x	2.179	2.097	2.110	2.169	2.148
	O22	1x	2.233	2.240	2.090	2.132	2.137
			1.834	1.404	1.383	0.634	1.366



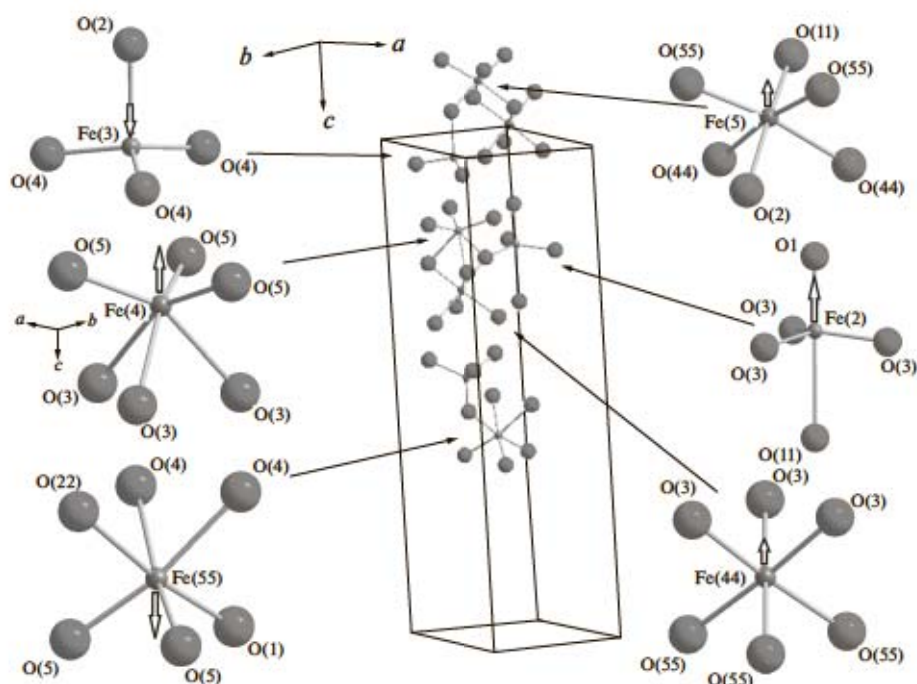


Рис. 5. Схема искажений кислородных полиэдров и их положение в элементарной ячейке  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , описываемой в рамках гр.  $P6_3mc$  (№ 186). (Незакрашенными стрелками указано направление смещения ионов железа относительно центра симметрии полиэдров).

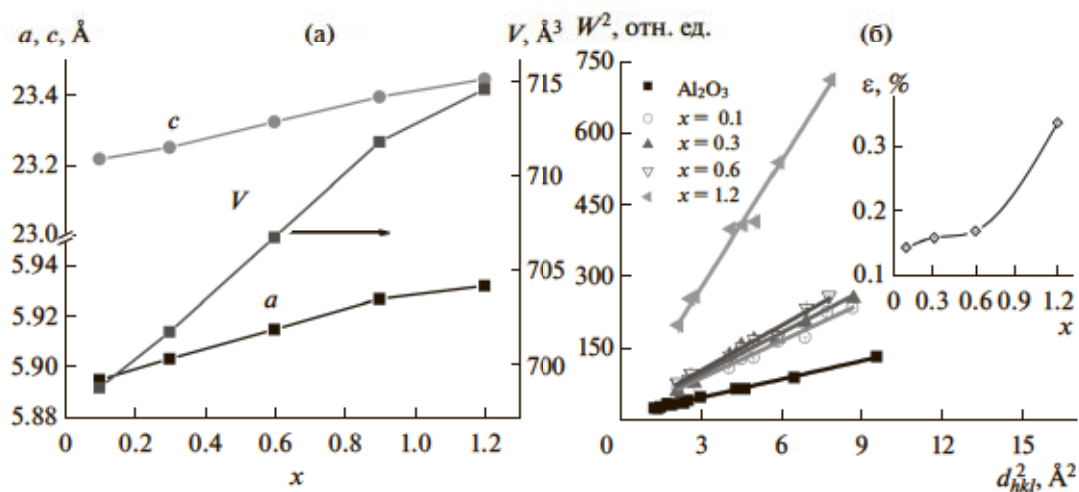


Рис. 6. Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки (а) и зависимости квадратов ширины дифракционных пиков от квадрата межплоскостного расстояния (б) для  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0-1.2$ ). Экспериментальные точки соответствуют разным комбинациям индексов Миллера и хорошо аппроксимируются линейными функциями, что указывает на отсутствие размерного и анизотропного эффектов в уширении дифракционных пиков. Нижняя линия соответствует функции разрешения дифрактометра, измеренной с эталоном  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На вставке (б) приведена концентрационная зависимость микродеформаций в кристаллитах  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0-1.2$ ).

что свидетельствует о росте микродеформаций в кристаллитах. Экспериментальные точки, приведенные на рис. 6б, соответствуют различным комбинациям индексов Миллера, что указывает на отсутствие анизотропных эффектов в уширении дифракционных пиков.

Величина микронапряжений определялась из истинного физического уширения дифракционных пиков с учетом функции разрешения дифрактометра. Полученные таким образом микродеформации образцов, в зависимости от их химического состава, показаны на вставке рис. 6б.



Таблица 5. Значения магнитных моментов (в магнетонах Бора) ионов железа, находящихся в различных кристаллографических позициях  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$  ( $x = 0.1-1.2$ ), рассчитанные с использованием программы FullProf

x	0.1	0.3	0.6	0.9	1.2
Fe1 (2a)	4.21(9)	4.18(16)	4.13(0)	3.904(0)	2.48(14)
Fe2 (2b)	4.21(9)	4.18(16)	4.12(0)	3.82(0)	2.48(14)
Fe3 (4f <sub>IV</sub> )	3.22(13)	3.24(12)	2.77(0)	2.82(19)	0.60(14)
Fe4(4f <sub>VI</sub> )	3.21(14)	3.24(12)	3.28(19)	2.51(21)	1.37(15)
Fe5 (12k)	3.4(5)	3.45(8)	3.29(9)	3.03(8)	1.59(5)
$M_{total}$ , $\mu_B/\text{ф. ед.}$	15.96	16.1	15.87	15.23	10.56

Рост величины микроскопических напряжений в ферримагнитном кристалле, с ростом концентрации диамагнитных ионов In, может быть связан с их неравномерным распределением по кристаллографическим позициям, что, с учетом различия ионных радиусов ионов In и Fe, приводит к различному вкладу отдельных подрешеток в общую картину деформации кристаллитов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дифракции нейтронов высокого разрешения исследованы кристаллическая и магнитная структура твердых растворов бариевого феррита  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$  ( $x = 0.1-1.2$ ). Проведено сопоставление расчетных моделей кристаллической структуры бариевого феррита, частично замещенного ионами In, в рамках двух пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$  (№ 194) и  $R\bar{6}_3mc$  (№ 186). Показано, что их кристаллическая структура может быть описана с достаточно высокой точностью в рамках каждой из этих пространственных групп, чем впервые подтверждена возможность возникновения ненулевой спонтанной поляризации в этих составах.

Увеличение параметров элементарных ячеек с ростом концентрации ионов In, объяснено его большим ионным радиусом, в сравнении с ионами железа, которые он замещает. Установлена концентрационная зависимость изменения длин связей Fe–O и, как следствие, искажения кислородных октаэдров вокруг ионов железа, занимающих кристаллографические позиции: 4f<sub>VI</sub> и 12k.

Магнитная структура всех исследованных составов при комнатной температуре хорошо описывается схемой Гортера, согласно которой, магнитные моменты всех ионов Fe<sup>3+</sup> ориентированы вдоль гексагональной оси, являющейся осью легкого намагничивания.

Значения температуры Кюри исследованных составов монотонно уменьшаются с ростом концентрации ионов In, что подтверждает замещение магнитоактивных ионов железа диамагнитными ионами индия и соответствующее ослабление обменного взаимодействия Me–O–Me.

Увеличение значений микродеформаций в кристаллитах исследованных образцов, с ростом концентрации ионов In, связано с возрастающим беспорядком системы в результате статистического распределения по магнитным подрешеткам ионов индия.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ОИЯИ № 04-4-1121-2015/2017 и БРФФИ № Ф17Д-003.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adelskold V.* // Avk. Miner. A. 1938. V. 12. № 29. P. 1.
2. *Труханов С.В., Труханов А.В., Костишин В.Г. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. С. 106.
3. *Гуденаф Дж. В.* Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 328 с.
4. *Kreber E., Gonser U.* // Appl. Phys. 1976. V. 10. P. 175.
5. *Камзин А.С., Ольховик Л.П., Розенбаум В.Л.* // ФТТ. 1999. Т. 41. С. 483.
6. *Башкиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Синявский В.И.* Магнитная микроструктура ферритов. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1978. 181 с.
7. *Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Turchenko V.A. et al.* // J. All. Comp. 2016. V. 689. P. 383.
8. *Guolong Tann, Xiuna Chen* // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 327. P. 87.
9. *Tokunaga Y., Kaneko Y., Okuyama D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 257201.
10. *Wang J., Neaton J.B., Zheng H. et al.* // Science. 2003. V. 299. P. 1719.
11. *Aleshko-Ozhevskii O.P., Sizov R.A., Yamzin I.I., Lubimtsev V.A.* // JETP. 1969. V. 28. P. 425.
12. *Aleshko-Ozhevskii O.P., Sizov R.A., Cheparin V.P., Yazmin I.I.* // JETP. Lett. 1968. V. 7. P. 158.
13. *Костишин В.Г., Панина Л.В., Кожитов Л.В. и др.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. С. 85.
14. *Kostishyn V.G., Panina L.V., Timofeev A.V. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 400. P. 327.
15. *Mikheykin A.S., Zhukova E.S., Torgashev V.I. et al.* // Eur. Phys. J.B. 2014. V. 87. P. 232.



16. Trukhanov A.V., Turchenko V.O., Bobrikov I.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 393. P. 253.
17. Turchenko V.A., Trukhanov A.V., Bobrikov I.A. et al. // Crystall. Rep. 2015. V. 60. P. 629.
18. Труханов А.В., Данг Н.Т., Труханов С.В. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 961.
19. Shannon R. D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
20. Trukhanov A.V., Panina L.V., Trukhanov S.V. et al. // J. Mater. Chem. Phys. 2015. V. 1. P. 286.
21. Кочервинский В.В., Чубунова Е.В., Лебединский Ю.Ю. и др. // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. С. 1729.
22. Balagurov A.M. // Neutron News. 2005. V. 16. № 3. P. 8.
23. Rodriguez-Carvajal J. // Physica B. 1993. V. 192. P. 55.
24. Xiuna Chen, Guolong Tan // J. Magn. Magn. Mater. 2013. V. 327. P. 87.
25. Yue Zhongyue, Zhong Minjian, Ma Hongliang, Guo Guanglei // J. Shanghai Univ. (Engl. Ed). 2008. V. 12. P. 216.
26. Jianxun Qiu, Mingyuan Gu, Haigen Shen // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 295. № 3. P. 263.
27. Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Turchenko V.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 417. P. 130.
28. Gorter E.W. // Proc. IEEE Suppl. 1957. V. 104 B. P. 225.
29. Турченко В. А., Труханов А. В., Бобриков И. А. и др. // Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 1. С. 21.
30. Battle X., Obradors X., Rodriguez-Carvajal J. et al. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 1614.
31. Smit J., Wijn H.P.J. Ferrites. Cleaver: Hume Press Ltd. 1959. P. 142.

## The Refinement of Atomic and Magnetic Structures of Solid Solutions $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ( $x = 0.1-1.2$ ) by Neutron Diffraction Method

V. A. Turchenko, A. M. Balagurov, S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov

Structural investigations of solid solutions of  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  barium ferrites partially substituted with indium ions ( $x = 0.1-1.2$ ) have been carried out with neutron diffraction method. Experimental investigations of ceramic samples have been performed at room temperature using high resolution neutron diffractometer that allowed receiving a precision information about changes of crystal and magnetic structures as well as microstructural parameters. The refinement of crystal structure of composition  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  has been carried out in the framework of two space groups  $P6_3/mmc$  and  $P6_3mc$ . Solid solutions of barium ferrites preserve hexagonal type of crystal structure in all concentration range. Their ferrimagnetic structure is well described by Gorter's model where magnetic moments are ordered along  $c$ -axis. The spontaneous polarization has been found out in barium hexaferrites partially substituted with indium ions. The total magnetic moment per formula unit decreases as the amount of diamagnetic In ions is increased. The increase of microstresses in crystallites with increasing of amount In ions has been explained by rising disorder of system because of statistical distribution of diamagnetic ions in magnetic sublattices.

**Keywords:** barium ferrites, neutron diffraction, crystal and magnetic structures.