

Изучение состояния Mn в кристаллах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ С.А. Гудкова^{1,2}, Д.А. Винник², S. Nemrava³, Z. Hu⁴, Д.А. Жеребцов², R. Niewa³¹Московский физико-технический институт (государственный университет)²Южно-Уральский государственный университет³University of Stuttgart, Stuttgart, Germany⁴Max-Planck-Institute for Chemical Physics of Solids, Dresden, Germany

Одновременное присутствие элемента с различными степенями окисления в одном веществе представляется интересной, но трудно реализуемой задачей. Структура магнетоплюмбита за счет пяти различных кристаллографических позиций ионов переходных металлов в кристалле дает теоретическую возможность получения материала с одномоментным присутствием различных ионов одного и того же элемента [1]. Таким элементом может быть марганец, ионы которого относительно легко изменяют свою степень окисления +2, +3, +4, +7.

Для подтверждения с помощью модифицированного метода Чохральского из раствора (Fe_2O_3 , MnO , BaCO_3 , Na_2CO_3) были получены кристаллы гексаферрита бария, частично замещенные марганцем $\text{BaMn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$. Для определения химического состава использовался метод энергодисперсионной спектроскопии, для определения кристаллической структуры применялись методы рентгеновской дифракции. Спектры поглощения мягкого рентгеновского излучения линий $\text{Mn-L}_{2,3}$ и $\text{Fe-L}_{2,3}$ исследовались для определения состояния ионов марганца в кристалле $\text{BaMn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$. В качестве образцов сравнения использовались чистые SrMnO_3 , LaMnO_3 , $\text{YBaMn}_3\text{AlO}_7$, а для калибровки одновременно с исследуемыми образцов снимались спектры чистых монокристаллов MnO и Fe_2O_3 .

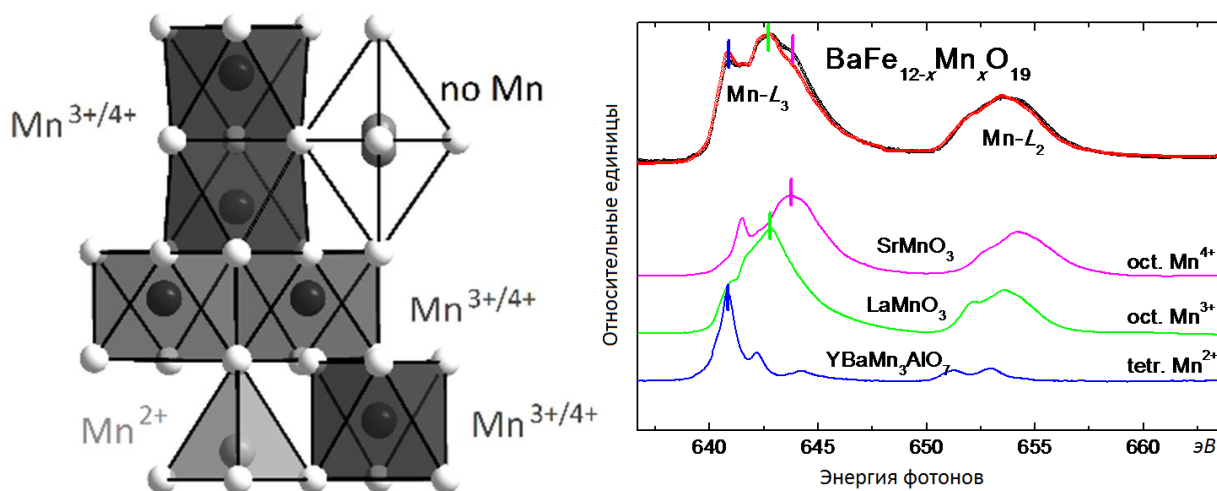


Рис. 1. Модель кристаллической решетки $\text{BaMn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ с указанием позиций замещения марганцем железа (слева).

Рис. 2. Спектры поглощения мягкого рентгеновского излучения монокристаллов $\text{BaMn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ (справа).

В результате получены кристаллы размером до 8 мм состава $\text{BaMn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, где $x = 0.6, 0.8, 1.5, 1.7$. Методом рентгеновской дифракции установлено, что кристаллы имеют структуру ферритов М-типа, и их параметры решетки согласуются с параметрами решетки монокристаллов чистого гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Известно, что ионы железа в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ могут занимать пять кристаллографически отличных позиций: тетраэдрическую ($4f_1$), тригональную бипирамиду ($4e$) и три октаэдрических ($4f_2, 12k, 2a$) [2]. При изучении спектра поглощения $\text{BaMn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ производилось сопоставление с линиями уже известных позиций Mn^{4+} в SrMnO_3 (октаэдрическая), Mn^{3+} в LaMnO_3 (октаэдрическая), Mn^{2+} в $\text{YBaMn}_3\text{AlO}_7$

(тетраэдрическая), что, в свою очередь, позволило представить полученные от $\text{BaMn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x = 1.5; 1.7$) спектры как суперпозицию уже известных. Таким образом, соотношение $\text{Mn}^{2+} : \text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+}$ для $x = 1.5$ составило $0.16 : 0.51 : 0.33$, а для $x = 1.7$ - $0.19 : 0.57 : 0.24$. Установлено, что ионы марганца преимущественно замещают тетраэдрические и октаэдрические позиции, что согласуется с литературными данными о том, что замещение тригональной бипирамиды происходит при степени замещения $x \geq 8$ [3].

Литература

1. *Atuchin V. V., Vinnik D. A., T. A. Gavrilova T. A., Gudkova S. A., Isaenko L. I., Jiang X., Pokrovsky L. D., Prosvirin I. P., Mashkovtseva L. S., Lin Z.* Flux crystal growth and the electronic structure of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite // *J. Phys. Chem. C* 2016. V. 120. P. 5114.
2. *Jirák Z., M. Krupka M., Pollert E.* Cation distribution in hexaferrites $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ // *Cryst. Res. Technol.* 1987. V. 22. P. K71.
3. *Jirák Z., Pollert E., Vratislav S.* The cooperative Jahn-Teller effect in $\text{BaFe}_{2.5}\text{Mn}_{9.5}\text{O}_{19}$ // *Physica B* 1993. V. 183. P. 96.