

УДК 548:537.611.46

©1995

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Al-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСАФЕРРИТОВ НА ОСНОВЕ $Zn_2-W$

*С.М. Жиляков, Е.П. Найден*

Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова  
при Томском государственном университете,  
634050, Томск, Россия  
(Поступила в Редакцию 1 марта 1995 г.)

Рассматривается возможность прогноза температурных и концентрационных зависимостей основных магнитных характеристик: намагниченности и поля магнитной анизотропии систем диамагнитно-замещенных одноосных гексагональных оксидных ферримагнетиков. Показано, что сведений о параметрах атомной структуры и распределении катионов по неэквивалентным позициям достаточно для проведения расчетов результирующей и парциальных намагниченностей. Параметры анизотропии для всей системы могут быть получены из экспериментальных данных для одного из членов ряда. Указанный подход иллюстрируется сопоставлением расчетных и экспериментальных характеристик гексаферритов системы  $BaZn_2Fe_{16-x}Al_xO_{27}$ .

Создание различных приборов, использующих явление ферромагнитного резонанса в коротковолновой части СВЧ-диапазона ( $\lambda < 1$  см), наталкивается на определенные технические трудности, обусловленные необходимостью применения больших намагничивающих полей порядка 1 Т и больше. В связи с этим для указанного выше диапазона обычно используются материалы с большими полями магнитной кристаллографической анизотропии (МКА).

Среди ферримагнитных материалов-ферритов особое место занимают оксиды с гексагональной структурой. Для этих соединений величины полей МКА по крайней мере на два порядка превышают типичные значения  $H_A$  для ферритов кубической сингонии. Имеется обширное число исследований по проблемам разработки ферритовых материалов с высокими  $H_A$  (см., например, [1,2]), однако практически отсутствуют публикации, в которых рассматриваются задачи прогноза температурных и концентрационных зависимостей намагниченности и поля МКА в системах гексаферритов сложного состава.

Настоящая работа является попыткой восполнить этот недостаток на примере Al-замещенных  $Zn_2-W$ -гексаферритов.

Одноосный гексаферрит состава  $BaZn_2Fe_{16}O_{27}$  ( $Zn_2-W$ ) представляет значительный интерес с двух точек зрения. Максимальная среди известных гексагональных ферримагнетиков намагниченность насыщения ( $4\pi M_S \approx 5000$  Gs при  $T = 300$  K) и высокая температура Кюри ( $T_C = 630$  K) делают это соединение весьма привлекательным для тех-

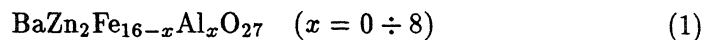
ических применений. Саличие не только одного сорта парамагнитного иона ( $\text{Fe}^{3+}$ ) привлекает к нему внимание как к весьма удобному модельному объекту для проверки различных теоретических концепций.

Экспериментальные исследования [3,4] показали, что при замещении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  трехвалентными ионами Al и Ga можно получить ферримагнитные материалы с достаточно большими величинами намагниченности и поля анизотропии при комнатной температуре, однако авторы проанализировали довольно ограниченные области составов.

## 1. Намагниченность

Расчеты поведения намагниченности диамагнитно-разбавленных ферримагнетиков в зависимости от температуры и состава требуют наличия информации о величинах интегралов обменного взаимодействия и распределений катионов по подрешеткам. В случае многоподрешеточных соединений, какими являются гексаферриты, наиболее корректным способом количественной оценки интегралов обмена является подход, основанный на наличии корреляции величин  $J_{ij}$  с геометрическими параметрами цепочек обменных связей [5]. В [6] проведен анализ иерархии обменных связей в гексаферритах основных структурных типов и получены количественные оценки обменных интегралов для всех возможных вариантов взаимодействий. Стабильность параметров структуры в гексаферритах и малое изменение межионных расстояний при диамагнитном разбавлении [7,8] позволяют использовать значения  $J_{ij}$ , полученные для базисного соединения, для расчетов температурных и концентрационных зависимостей намагниченности в замещенных соединениях. Единственным параметром, необходимым для проведения расчетов, является распределение катионов металлов по подрешеткам.

Образца поликристаллических гексаферритов системы  $\text{ZnAl-W}$  с общей кристаллохимической формулой



синтезировались по керамической технологии. Рентгеновский анализ показал соответствие заданным составам с общим содержанием других фаз не более 5 mol. %.

Достаточно большое различие атомных амплитуд рассеяния для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  позволяет получить надежные сведения о распределении этих катионов на основе рентгенографического анализа. В связи со сложностью дифракционной картины поликристаллических образцов гексаферритов, малой интенсивностью и плохим разрешением большого количества рефлексов на порошковой рентгенограмме нами анализировались рентгенограммы базисных слоевых линий на текстурированных по этим плоскостям образцах со степенью текстуры  $f_T > 0.8$ , что позволяет надежно регистрировать и определять интегральные интенсивности базисных отражений  $00l$  с  $l \leq 32$  на  $\text{FeK}\alpha$ -излучении. В расчетах использована программа анализа дифракционного профиля по методу [9], структурные параметры, данные о распределении катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и тепловых колебаниях в программе

Расчетные ( $I_c$ ) и экспериментальные ( $I_e$ ) значения интегральных интенсивностей отражений  $I_{00l}$  для гексаферритов системы (1)

l	x = 0		x = 3.0		x = 5.0		x = 8.0	
	$I_c$	$I_e$	$I_c$	$I_e$	$I_c$	$I_e$	$I_c$	$I_e$
2	459	220	1319	1400	5468	4950	10381	9990
4	539	600	2678	2520	3338	3400	3354	3500
6	516	540	319	350	0	0	1057	1100
8	7499	7880	8370	8450	7692	7320	5660	5700
10	11904	12520	10708	11000	10185	9780	9353	9420
12	15586	16150	12216	12200	10294	9990	7883	7650
14	199	120	14	0	272	300	1152	1200
16	96	180	124	100	127	100	138	100
18	49	0	30	0	37	0	53	0
20	8205	8620	7685	8100	7039	6760	5859	6100
22	294	210	225	210	202	600	178	200
24	126	100	131	210	126	300	112	120
26	143	120	55	100	17	200	0	0
28	1758	1810	1478	1610	1289	1310	1049	1060
30	786	630	738	810	713	700	666	810
32	1486	1520	1424	1470	1329	1420	1157	1250
R	0.056		0.029		0.059		0.033	

расчета взяты из [7]. Во всех случаях вплоть до максимальных замещений удалось подобрать распределение ионов  $Al^{3+}$ , обеспечивающее хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений интенсивностей, при значении среднеквадратического фактора недостоверности  $R$  не более 0.06. В табл. 1 приведены расчетные и экспериментально измеренные значения интенсивностей отраженной базисной слоевой линии для ряда образцов системы  $ZnAl-W$ . На рис. 1 показаны концентрационные зависимости  $p_i$  содержания ионов  $Al^{3+}$  для всех подрешеток.

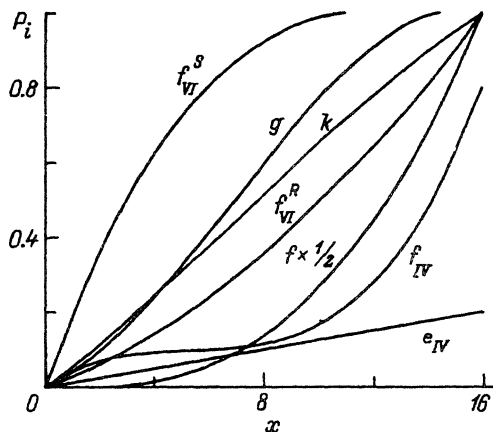


Рис. 1. Концентрационные зависимости распределения катионов  $Al^{3+}$  по подрешеткам.

Полученные данные указывают на значительное предпочтение этих ионов к позициям октаэдрической координации, причем в первую очередь  $Al^{3+}$  заполняет октаэдрические позиции шпинельных блоков структуры —  $4f_{VI}^S$ . Затем заполняются октаэдрические междуузлия на границе двух шпинельных блоков — позиции  $6g$  и октаэдрические позиции на стыке блоков  $S$  и  $R$ . Существенно меньшее количество ионов  $Al^{3+}$  размещается в октаэдрических позициях гексагонального блока —  $4f_{VI}^R$ . Содержание ионов алюминия тетраэдрических и псевдотетраэдрических позициях при  $x \leq 8$  не превышает 10%.

Расчеты температурных и концентрационных зависимостей магнитного момента на формульную единицу соединения проведены в рамках коллинеарной модели магнитной структуры

$$N(T, x) = \sum_i M_i(T, x),$$

$$M_i(T, x) = M_i(0, x) B_{S_i} \left[ 2S_i / kT \sum_j (z_{ij} J_{ij} S_j M_j + H_0 M_j) \right],$$

$$S_i = S(1 - p_i), \quad (2)$$

где  $B_{S_i}$  — функция Бриллюэна,  $z_{ij}$  — координационное число,  $J_{ij}$  — интеграл обмена,  $S_i, M_i$  — средний спин на узел и момент  $i$ -й подрешетки,  $p_i$  — немагнитная фракция. Значения  $z_{ij}, J_{ij}$  для данного структурного типа приведены в [5],  $H_0$  — намагничивающее поле.

На рис. 2 показаны результаты расчета  $N(T, x)$  для системы; точки на зависимости для  $x = 0$  представляют экспериментальные данные для монокристалла  $Zn_2-W$  [10,11]. Характерно, что при введении немагнитных ионов кривые  $N(T)$  имеют выраженный «прогиб», что отражает влияние на результирующий момент слабой подрешетки  $6g$ , намагниченность которой резко уменьшается в ростом температуры.

Для сопоставления с опубликованными экспериментальными данными удобно использовать концентрационные зависимости намагниченности  $M_S$  и температуры Кюри  $T_C$ . На рис. 3 кривыми изображены

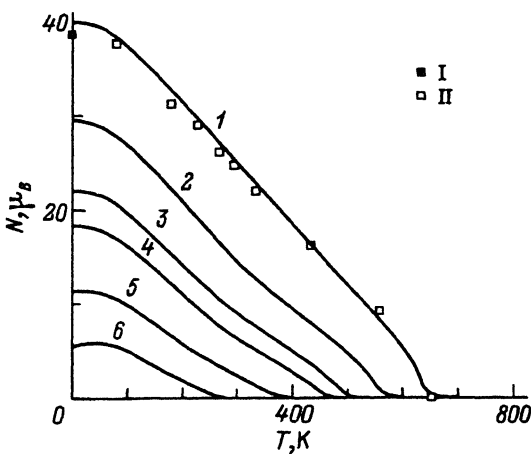


Рис. 2. Температурные зависимости магнитного момента на формульную единицу для системы  $ZnAl-W$ .

I — данные [11], II — [10].  $x$ : 1 — 0, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 6, 5 — 8, 6 — 10.

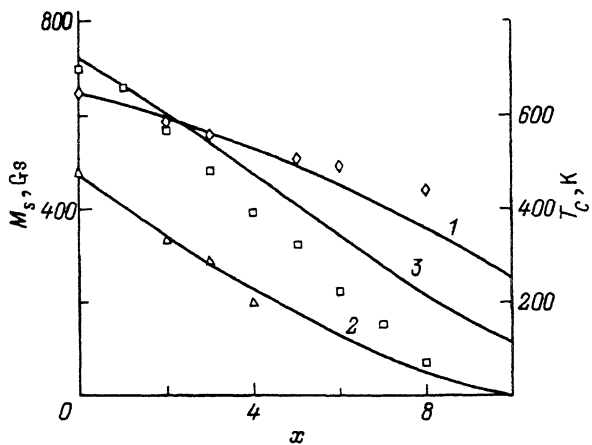


Рис. 3. Концентрационные зависимости точки Кюри (1) [4] и намагниченности (2), (3) соответственно при 300 К [3] и 80 К [4] для системы ZnAl-W.

расчетные зависимости  $M_S(x)$  при  $T = 80^\circ\text{K}$  и  $300^\circ\text{K}$  и  $T_C(x)$ , а точками — результаты, приведенные в [3,4]. Заметное расхождение при  $T = 80^\circ\text{K}$  для области содержания Al  $x > 4$  связано, на наш взгляд, с полями магнитной анизотропии, которые, как будет показано далее, весьма велики и не позволяют достичь насыщения при обычных для магнитных измерений внешних полях порядка 20 кОе.

В целом результаты расчетов температурных и концентрационных зависимостей намагниченности и экспериментальные данные для исследованной системы находятся во вполне удовлетворительном согласии.

## 2. Магнитная анизотропия

В настоящее время не выработано единой концепции, объясняющей природу специфических анизотропных свойств данного класса соединений. В равной мере используются как представления о дипольном характере анизотропии гексаферритов, так и трактовка этих свойств в рамках теории одноионной анизотропии. Покажем, что использование модели одноионной анизотропии с учетом специфики кристаллической структуры гексаферритов дает вполне удовлетворительные результаты при описании анизотропных свойств ферритов, содержащих один сорт магнитоактивных ионов.

Вид спинового гамильтониана парамагнитного иона в кристаллическом поле лигандов определяется в первом приближении симметрией его ближайшего окружения. В большинстве ферромагнитных окислов основную роль играет расщепление уровней магнитоактивного иона полями кубической симметрии правильных анионных тетраэдров либо октаэдров, однако на практике имеет место более или менее значительное искажение этих полиэдров. В этом случае общее выражение для гамильтониана иона со спином  $S \leq 5/2$  имеет вид

$$\mathcal{H} = g\beta\hat{H}\hat{S} + (1/6)a(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) + DS_\alpha^2 + fS_\alpha^4, \quad (3)$$

где  $a$  — константа расщепления уровней в поле кубической симметрии,  $D$  — константа расщепления полями аксиальной симметрии,  $\alpha$  — направление аксиального искажения,  $f$  — константа расщепления полями более низкой симметрии.

Достаточно подробный анализ свойств одноионного гамма-тоннана для парамагнитных ионов в  $S$ -состоянии был проведен Вольфом [12], который, в частности, показал, что в выражении для первой константы МКА достаточно учитывать два члена

$$K_1 = ar(y) + \gamma(D^2/kT)t(y), \quad (4)$$

где  $r(y)$ ,  $t(y)$  — функции температурной зависимости намагниченности,  $\gamma$  — учитывает направление аксиального искажения. Оценки величин констант  $a$  и  $D$ , полученные из экспериментов по ЭПР на диамагнетиках с малой примесью парамагнитных ионов, показали, что даже при слабых искажениях расщепление уровней полями кубической симметрии по крайней мере на порядок меньше, чем аксиальными ( $a \sim 0.02 \text{ см}^{-1}$ ;  $D \sim 0.2 \text{ см}^{-1}$ ). В особенности роль полей аксиальной симметрии должна быть велика в кристаллах, собственная симметрия которых отлична от кубической. В частности, в одноосных магнетиках, какими являются гексаферриты, наблюдаемые на опыте значения полей анизотропии на один-два порядка превышают величины, которые могли бы быть объяснены расщеплением уровней парамагнитных ионов кубическим полем, что указывает на чрезвычайно важную роль константы  $D$  для этих соединений.

Сравнительно недавно появился ряд работ, в которых были предприняты попытки оценить расщепление уровней иона  $\text{Fe}^{3+}$  в гексаферритах со структурой типа  $M$  и  $W$  в рамках модели точечных зарядов [13,14]. Основные выводы этих работ состоят в констатации превалирующей роли парамагнитных ионов, находящихся в позициях с сильной тригональной составляющей кристаллического поля, при этом отмечается существенная зависимость результатов от количества учитываемых в расчете координационных сфер.

Наличие экспериментальных данных о поведении поля анизотропии  $H_A(T)$  и намагниченности  $M_S(T)$  в совокупности с использованием уравнений магнитного состояния (2) для многоподрешеточного гексагонального ферримагнетика позволяет получить прямые сведения о величинах эффективных констант расщепления в неэквивалентных позициях различного типа и тем самым оценить роль различных подрешеток гексаферрита в формировании результирующей анизотропии. В дальнейшем для упрощения будем считать, что вклад в МКА, обусловленный расщеплением уровней кубическим полем, пренебрежимо мал ( $a \ll D$ ). В этом случае выражение для первой константы МКА в приближении одноионной модели принимает вид

$$K_1 = \sum_i (1 - p_i) R_i (D^2/kT) t(y_i) \gamma_i, \quad (5)$$

где  $R_i$  — кратность позиции.

Подстановка в (5) экспериментально измеренных нами значений  $K_1(T)$  для  $\text{Zn}^{2+}$ -W позволяет построить систему уравнений, корнями которой являются величины  $D_i^2$ . При выборе набора значений  $y_i(T)$  следует избегать температур  $T < 0.2 T_C$ , так как при более низких температурах система уравнений может оказаться вырожденной, а также слишком высоких температур вследствие быстрого приближения к нулю функций  $T(y_i)$  при  $T > 0.7 T_C$ .

Константа  $K_1^i$  ( $\text{cm}^{-1}/\text{ion}$ ) МКА иона  $\text{Fe}^{3+}$   
для кристаллографических позиций  $\text{Zn}_2\text{-W}$

Подрешетка	$4f \times 1/2$	$4f_{VI}^S$	$6g$	$4e_{IV}$	$4f_{IV}$	$4f_{VI}^R$	$12k$
$K_1^i$	5.38	2.49	1.64	-0.16	1.95	5.04	-2.56
$K_1^i$	4.85	-0.02	-0.18	0.21	-0.27	0.29	-0.39

Результаты расчетов вкладов подрешеток в суммарную константу анизотропии для гексаферрита  $\text{Zn}_2\text{-W}$  приведены в табл. 2 (правая строка). Во второй строке приведены для сравнения значения  $K_1^i$ , рассчитанные по модели точечных зарядов с учетом влияния второй координационной сферы [13]. Обращает на себя внимание тот факт, что максимальный вклад в анизотропию  $\text{Zn}_2\text{-W}$  обеспечивает ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , располагающиеся в анионных полиэдрах с максимальным искажением кубической симметрии — бипирамидальная (или псевдотетраэдрическая) позиция  $4f \times 1/2$ , и сильно искаженный октаэдр  $4f_{VI}^R$  в гексагональном блоке  $R$ .

Приведенные выше данные были использованы для расчета температурных зависимостей констант МКА для всей системы  $\text{ZnAl-W}$ . По мере увеличения содержания Al величина  $K_1$  при низких температурах заметно увеличивается, что обусловлено уменьшением роли подрешетки  $12k$  вследствие ее разбавления. На рис. 4 приведены расчетные температурные и концентрационные зависимости  $H_A = 2K_1/M$  для данной системы при  $x = 0-10$ . При малых содержаниях Al ( $s \lesssim 3$ ) поле анизотропии с ростом температуры изменяется незначительно, а затем быстро убывает в окрестности температуры Кюри. При больших разбавлениях хорошая термостабильность  $H_A(T)$  наблюдается до температур  $T/T_C \simeq 0.7$ , а затем имеется максимум при  $T/T_C \simeq 0.8-0.85$ . Величина  $H_A$  в максимуме возрастает до  $12\text{ T}$  при  $x = 10.0$ .

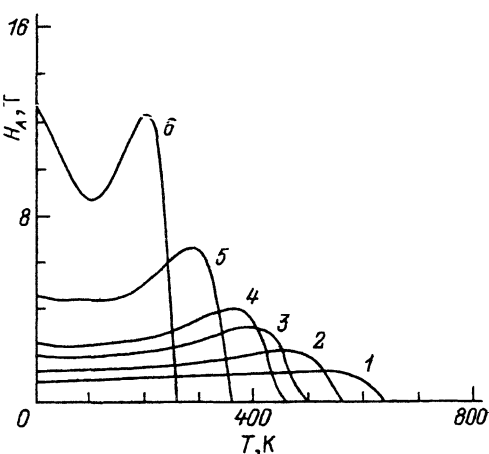


Рис. 4. Температурные зависимости поля анизотропии для системы  $\text{ZnAl-W}$ .

$x$ : 1 — 0, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 6, 5 — 8, 6 — 10.

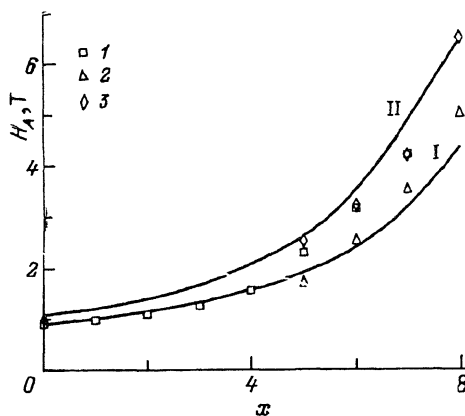


Рис. 5. Концентрационные зависимости поля анизотропии для системы  $\text{ZnAl-W}$ .

1 — результаты [4], 2, 3 — наши данные.  $T$  (K): I — 80, II — 300.

На рис. 5 показаны концентрационные зависимости  $H_A(x)$  в системе  $ZxAl-W$  при температурах, представляющих интерес с практической точки зрения ( $T = 80$  и  $300$  K). Точками приведены данные эксперимента [4], а также результаты наших измерений  $H_A$ , проведенные на текстурированных образцах с использованием метода сингулярной точки [15]. Отметим, что среди исследованных материалов имеются ферриты с высокими значениями  $H_A$  ( $\sim 4-5$  T) и достаточно большой намагниченностью ( $M_S \geq 100$  Gs). Достаточно хорошее совпадение расчета с экспериментом служит, на наш взгляд, убедительным доказательством адекватности использованной расчетной модели реальной ситуации.

Анализ представленных результатов позволяет сделать несколько выводов, важных как с точки зрения теории ферримагнетизма многоподрешеточных оксидов, так и с точки зрения применения этих материалов в практических устройствах.

1) Сведения о параметрах атомной структуры гексагональных ферримагнетиков (постоянных кристаллической решетки), позиционных и тепловых параметрах и распределении пара- и диамагнитных катионов по неэквивалентным положениям позволяют проводить расчеты температурных зависимостей результирующей и парциальных намагниченностей гексаферритов различных структурных типов и замещенных соединений на их основе.

2) Эти данные в сочетании с результатами экспериментального исследования температурной зависимости константы МКА могут быть использованы для оценки констант расщепления уровней парамагнитных ионов внутрикристаллическим полем базовых соединений и прогноза поведения МКА в замещенных системах на их основе.

3) Система  $BaZn_2Fe_{16-x}Al_xO_{27}$  может быть рекомендована в качестве базовой при создании ферритовых материалов для устройств миллиметрового диапазона СВЧ, работающих на основе явления естественного ферромагнитного резонанса.

Настоящая работа выполнена по теме № 4.2.91 единого заказ-наряда Томского государственного университета (Госкомвуз РФ).

#### Список литературы

- [1] Михайловский Л.К., Поллак Б.П., Балаков В.Ф., Ханамиров А.Е. РЭ 10, 10, 1739 (1965).
- [2] Медведев С.А., Балбашов А.М., Чепарин В.П., Колчин В.В. Электрон. техника. Сер. 1. Электроника СВЧ, 1, 136 (1969).
- [3] Albanese G. Physica C 86-88B, 3, 941 (1977).
- [4] Albanese G., Garbucicchio M., Pareti L., Rinaldi S., Lucchini E., Slokar G. J. Magn. Magn. Mater. 15-18, 6, 1453 (1980).
- [5] Жилияков С.М., Найден Е.П. Магнитная структура диамагнитно-разбавленных кубических ферримагнетиков. Томск (1990). 225 с.
- [6] Найден Е.П., Жилияков С.М. Изв. вузов физика. Деп. в ВИНТИ 18.04.91. № 1664. (1991). 75 с.
- [7] Collomb A., Vallet-Regi M. Mat. Res. Bull. 22, 6, 753 (1987).
- [8] Collomb A., Wolfers R., Obradors X. J. Magn. Magn. Mater. 62, 1, 57 (1986).
- [9] Rietveld H.M. J. Appl. Cryst. 2, 1 (1969). P. 65-72.
- [10] Paoluzi A., Lucci F., Moze O., Turilli G. J. Appl. Phys. 63, 10, 5074 (1988).
- [11] Savage R.O., Tauber V.I. J. Am. Cer. Soc. 47, 1, 13 (1984).
- [12] Wolf W.P. Phys. Rev. 108, 5, 1152 (1957).
- [13] Xu Y., Yang G.L., Cai H., Zhai H.R. IEEE Trans. Magn. 20, 5, 1227 (1984).
- [14] Xu Y. J. Magn. Magn. Mater. 31-34, pt 2, 815 (1983).
- [15] Рябцев Г.И., Найден Е.П. Изв. вузов. Физика, 1, 39 (1989).