

# Влияние ионов $Mn^{2+}$ на магнитную микроструктуру гексаферритов

© Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова, С.В. Кокин

Казанский государственный университет,  
420008 Казань, Россия

E-mail: proton@tbit.ru

(Поступила в Редакцию 12 апреля 1999 г.)

На основании данных мессбауэровской спектроскопии изучено влияние ионов  $Mn^{2+}$  на магнитную микроструктуру замещенных гексаферритов  $SrFe_{12-2x}Mn_xTi_xO_{19}$ . Предложена методика оценки параметров сверхтонкого взаимодействия в замещенных ферритах на основе квазинепрерывного описания их мессбауэровских спектров. Показано, что изменение локального магнитного поля на ядре иона  $Fe^{3+}$  при замещении в его второй координационной сфере одного иона железа ионом марганца не зависит от концентрации замещающих ионов и составляет 20 kOe.

Необходимость в разработке новых магнитных материалов обуславливает большой интерес к исследованиям гексагональных ферритов, возможности которых раскрыты еще далеко не полностью. Большое внимание уделяется замещению части ионов железа катионами других металлов, что позволяет получить различные типы магнитного упорядочения при сохранении одной и той же кристаллической структуры. Получение оптимальных магнитных и технологических характеристик, а также требование их воспроизводимости требуют наиболее полной информации о влиянии этих замещений. Особый интерес представляют исследования гексагональных ферритов  $M$ -типа с коррелированными неизоморфными замещениями  $Fe^{3+}$  парой  $Me^{2+}-Me^{4+}$  с сохранением электронейтральности [1]. Гексаферриты  $M$ -типа исследовались нами ранее с помощью традиционной дискретной обработки мессбауэровских спектров [2,3]. Неоднозначность полученных результатов привела к необходимости использования других подходов к интерпретации данных мессбауэровских исследований. В настоящей работе предлагается более детальное описание дополнительных компонент, возникающих в мессбауэровских спектрах замещенных гексаферритов с применением метода квазинепрерывного описания спектров.

## 1. Интерпретация мессбауэровских спектров замещенных гексаферритов

В данной работе рассматриваются гексагональные ферриты стронция со структурой магнетоплюмбита ( $M$ -тип) с коррелированным неизоморфным замещением части ионов железа парой  $Mn^{2+}-Ti^{4+}$ . Общая химическая формула исследованных образцов:  $SrFe_{12-x}Mn_x^{2+}Ti_x^{4+}O_{19}$  ( $x \leq 1.5$ ).

Кристаллическая структура данного класса веществ представляет собой плотнейшую упаковку ионов кислорода, в пустотах которой расположены ионы металла. Структуру гексаферритов удобно рассматривать с помощью условного разбиения ее на блоки с гексагональной и шпинельной (кубической) структурами.

Магнитная структура гексаферрита  $M$ -типа обусловлена суперобменным взаимодействием через ионы кислорода. В отсутствие замещения магнитная структура коллинеарна и образована пятью магнитными подрешетками: октаэдры  $2a$ ,  $12k$ ,  $4f_2$ ; тетраэдр  $4f_1$  и тригональная бипирамида  $2b$  [1]. Замещение части ионов железа другими магнитными или диамагнитными катионами приводит как к изменениям параметров обменных взаимодействий между магнитными подрешетками, так и к появлению новых неэквивалентных положений железа.

Мессбауэровские спектры (МС)  $^{57}Fe$  измерены на спектрометре MS 1101E в режиме постоянных ускорений с использованием источника  $^{57}Co$  в матрице Cr при комнатной температуре. Калибровка скоростной шкалы спектрометра производилась относительно металлического железа. Мессбауэровские спектры исследованных образцов представлены на рисунке.

Предварительная математическая обработка МС исследуемых образцов производилась с помощью традиционных методов оптимизации с применением критерия Пирсона к оценке полученной модели спектра.

Мессбауэровские параметры спектров, полученные в результате обработки традиционными методами, приведены в табл. 1.

Для описания МС гексагональных ферритов обычно используются дискретные модели, опирающиеся на физически обоснованное сопоставление отдельных разрешенных компонент различным неэквивалентным положениям ионов железа.

Согласно этому подходу, в более ранних исследованиях МС замещенных гексагональных ферритов  $M$ -типа описывались дискретным набором компонент, соответствующим различным кристаллографически неэквивалентным положениям ионов железа. Дополнительные неэквивалентные положения ионов железа, вызванные замещением части ионов железа ионами других металлов, описывались дополнительной сильно уширенной компонентой [2]. В данной работе предлагается интерпретация дополнительных компонент, возникающих в мессбауэровских спектрах замещенных гексаферритов.

Ионы  $Mn^{2+}$  имеют ту же электронную конфигурацию, что и ионы  $Fe^{3+}$ , однако величина интеграла супер-

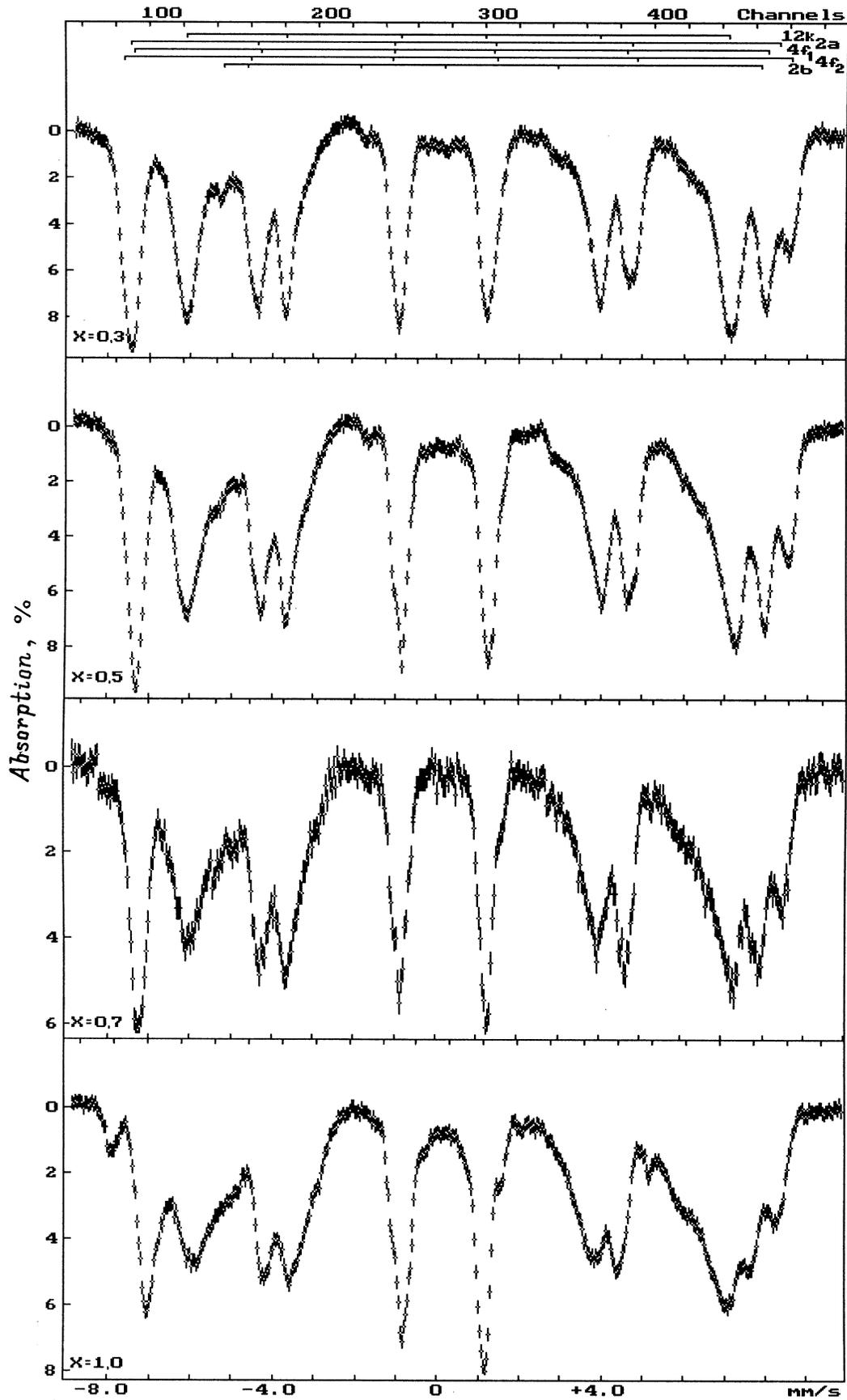
Мессбауэровские спектры образцов серии  $SrFe_{12-x}Mn_xTi_4^{4+}O_{19}$ .

Таблица 1. Результаты дискретного описания образцов серии  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x^{2+}\text{Tl}_x^{4+}\text{O}_{19}$ 

| $x$ | Sublattice      | $I_s$ , mm/s | $Q_s$ , mm/s | $H_e$ , kOe | $A$ , % | $W$ , mm/s | $S$ , % |
|-----|-----------------|--------------|--------------|-------------|---------|------------|---------|
| 0   | 12k             | 0.32         | 0.41         | 409.5       | 13.18   | 0.36       | 49.23   |
|     | 2a              | 0.33         | 0.15         | 500.8       | 2.38    | 0.25       | 6.26    |
|     | 4f <sub>1</sub> | 0.24         | 0.20         | 485.9       | 6.35    | 0.36       | 23.68   |
|     | 4f <sub>2</sub> | 0.36         | 0.28         | 512.9       | 5.19    | 0.23       | 15.52   |
|     | 2b              | 0.25         | 2.21         | 406.2       | 2.03    | 0.25       | 5.31    |
| 0.3 | 12k             | 0.32         | 0.37         | 408.4       | 9.10    | 0.70       | 59.74   |
|     | 2a              | 0.31         | 0.25         | 489.3       | 2.27    | 0.33       | 6.95    |
|     | 4f <sub>1</sub> | 0.25         | 0.17         | 476.7       | 5.58    | 0.32       | 16.69   |
|     | 4f <sub>2</sub> | 0.34         | 0.33         | 502.8       | 4.48    | 0.30       | 12.35   |
|     | 2b              | 0.25         | 2.16         | 404.5       | 1.47    | 0.31       | 4.27    |
| 0.5 | 12k             | 0.37         | 0.38         | 408.4       | 7.85    | 0.87       | 65.37   |
|     | 2a              | 0.32         | 0.24         | 479.9       | 1.40    | 0.28       | 3.83    |
|     | 4f <sub>1</sub> | 0.29         | 0.16         | 472.1       | 5.05    | 0.32       | 15.72   |
|     | 4f <sub>2</sub> | 0.39         | 0.35         | 496.0       | 4.53    | 0.29       | 12.62   |
|     | 2b              | 0.26         | 2.07         | 403.6       | 0.88    | 0.29       | 2.47    |
| 0.7 | 12k             | 0.37         | 0.38         | 403.8       | 4.89    | 1.06       | 69.01   |
|     | 2a              | 0.35         | 0.45         | 477.8       | 1.15    | 0.29       | 4.53    |
|     | 4f <sub>1</sub> | 0.29         | 0.10         | 469.4       | 3.53    | 0.33       | 15.51   |
|     | 4f <sub>2</sub> | 0.38         | 0.39         | 492.7       | 2.45    | 0.29       | 9.41    |
|     | 2b              | 0.2          | 1.95         | 381.7       | 0.76    | 0.15       | 1.54    |
| 1.0 | 12k             | 0.33         | 0.31         | 393.0       | 5.60    | 1.20       | 74.95   |
|     | 2a              | 0.32         | 0.55         | 462.2       | 1.23    | 0.28       | 3.87    |
|     | 4f <sub>1</sub> | 0.25         | 0.09         | 454.1       | 3.13    | 0.37       | 13.06   |
|     | 4f <sub>2</sub> | 0.38         | 0.41         | 479.4       | 2.27    | 0.27       | 6.94    |
|     | 2b              | 0.22         | 1.93         | 374.3       | 0.69    | 0.15       | 1.18    |

Примечание.  $I_s$  — изомерный сдвиг относительно металлического железа,  $Q_s$  — квадрупольное расщепление,  $H_e$  — магнитное поле,  $A$  — интенсивность компоненты,  $W$  — ширина линии на половине высоты,  $S$  — относительная площадь компоненты, %. Погрешность измерения ( $p = 0.95$ ):  $I_s$ ,  $Q_s$ ,  $W$  — 0.04 mm/s;  $H_{eff}$  — 5 kOe;  $A$ ,  $S$  — 3 %.

обменного взаимодействия цепочки Mn–O–Fe меньше, чем цепочки Fe–O–Fe [4]. Вследствие этого замещение иона железа на ион марганца в какой-либо подрешетке будет приводить не только к уменьшению интенсивности компонент, соответствующих этой подрешетке, но и появлению дополнительных компонент с меньшим значением локального магнитного поля, соответствующим кристаллографическим положениям железа, соседним с подрешеткой замещения. Уширение линий, обусловленное наличием замещения, а также небольшая величина изменения локального магнитного поля в этих подрешетках не позволяют однозначно интерпретировать эти компоненты традиционными методами.

Для получения дополнительной информации о влиянии замещающих катионов целесообразно использовать квазинепрерывные методы, при помощи которых можно получить распределение плотности вероятности определяющего параметра. Их использование позволяет разрешить компоненты, которые при дискретном описании остаются неразрешенными. Одним из таких методов, методом регуляризации Хессе–Рубарча [5], мы воспользовались в наших исследованиях. С его помощью произведена оценка величины изменения локального магнитного поля на ядре иона железа при замещении в его ближайшем окружении иона железа ионом марганца.

Реализация этого метода была произведена следующим образом.

На основании параметров МС, полученных традиционными методами, при помощи метода Хессе–Рубарча восстанавливалось распределение локального магнитного поля при фиксации остальных параметров МС. Таким образом, были получены предварительные выводы о наличии дополнительных компонент МС, обусловленных замещением, а также уточнены величины локальных полей основных компонент.

Далее при помощи биномиального распределения, в предположении статистического распределения замещающих катионов по подрешетке, а также используя априорную информацию о его концентрации, рассчитывались вероятности всех компонент, на которые расщепляется линия исследуемой подрешетки. Для получения этих вероятностей используется информация о предполагаемом распределении ионов железа и замещающих катионов по подрешеткам, количестве ближайших соседей для каждой подрешетки

$$P_j(m, x) = C_m^N x^m (1-x)^{N-m}, \quad (1)$$

где  $j$  — исследуемая подрешетка;  $N$  — общее число позиций, принадлежащих подрешетке замещения, в бли-

жайшем окружении исследуемой подрешетки;  $m$  — число замещающих ионов;  $x$  — концентрация замещающих ионов в подрешетке замещения.

Поскольку полученная традиционными методами интенсивность характеризует весь набор подрешеток с различными величинами замещения ближайших ионов, то интенсивность от каждой подрешетки, соответствующей положениям ионов железа с различным числом катионов замещения в ближайшем окружении, нормировалась на эту величину.

На следующем этапе применялся метод регуляризации [5] для восстановления плотности распределения вероятности величины  $\Delta h$ , представляющей собой изменение локального поля на ядре иона железа исследуемой подрешетки при замещении одного иона железа во второй координационной сфере данного иона. В нашем случае рассматривалось замещение ионами марганца. Для применения метода регуляризации в этих условиях была предложена следующая матрица, описывающая форму мессбауэровского спектра:

$$L_{l,n} = \sum_{i \neq j} \sum_{k=1}^6 \frac{a_i \alpha_k}{1 + \left[ (v_l - \delta_i - \beta_k e_i / 2 - \gamma_k H_i) / (\Gamma_i / 2) \right]^2} + \sum_{m=0}^M \sum_{k=1}^6 \frac{a_j P_j(m, x) \alpha_k}{1 + \left[ (v_l - \delta_j - \beta_k e_j / 2 - \gamma_k (H_j - n \Delta h m)) / (\Gamma_j / 2) \right]^2}, \quad (2)$$

где  $\Delta h$  — искомая величина изменения локального поля;  $n$  — индекс дискретизации распределения искомой величины;  $v_l$  — доплеровская скорость  $l$ -го канала анализатора;  $P_j(m, x)$  — распределение (1);  $j$  — номер исследуемой подрешетки;  $M$  — число соседей данного иона железа, находящихся во второй координационной сфере;  $a_i$ ,  $\delta_i$ ,  $e_i$ ,  $H_i$ ,  $\Gamma_i$  — соответственно приведенная амплитуда, сдвиг, квадрупольное расщепление, локальное поле и полуширина  $i$ -й компоненты спектра;  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$ ,  $\gamma_k$  — мессбауэровские коэффициенты  $k$ -й линии.

Необходимый для применения метода регуляризации параметр гладкости был получен из смоделированных спектров замещенного гексаферрита. По этим же спектрам был произведен контроль достоверности получаемых результатов.

## 2. Анализ полученных результатов

Мессбауэровские спектры исследованных образцов представляют собой наложение нескольких зеemannовских секстетов, наличие которых обусловлено магнитным упорядочением, характерным для гексагональных ферритов. Согласно описанной выше модели строения дискретными методами, выделяется пять магнитных подрешеток, соответствующих различным неэквивалентным положениям ионов железа. Изменения локальных полей этих подрешеток наблюдаются уже при замещениях

**Таблица 2.** Величина изменения магнитного сверхтонкого поля на ядре иона железа в гексаферритах при замещении в его второй координационной сфере одного иона железа на ион марганца

| $x$ | $H_{12k}$ , kOe | $\Delta h$ , kOe |
|-----|-----------------|------------------|
| 0.3 | 408             | 22               |
| 0.5 | 408             | 22               |
| 0.7 | 407             | 20               |
| 1.0 | 403             | 20               |

Примечание. Погрешность представленных величин  $\Delta h$  ( $p = 0.95$ ) составляет 5 kOe.

$x = 0.3$ , а при большем замещении существенно изменяется и вид спектра. Наибольшее изменение величины локального магнитного поля наблюдается для подрешеток  $4f_1$  и  $4f_2$ , тогда как для остальных подрешеток магнитные поля изменяются в меньшей степени. Характерной особенностью изменений вида мессбауэровского спектра является аномальное изменение интенсивностей и уширение линий некоторых подрешеток. Примером является подрешетка  $12k$ , которую можно описать лишь несимметрично уширенной формой линии. Этот факт говорит о появлении дополнительных неэквивалентных положений ионов железа, обусловленных наличием замещения железа ионами марганца в ближайшем катионном окружении подрешетки  $12k$ .

Вследствие того, что ионы  $Mn^{2+}$  обладают большой энергией предпочтения к тетраэдрическим позициям [4], можно заключить, что в исследованных образцах ионы марганца также размещаются в тетрагональной позиции  $4f_1$ , находящейся в шпинельных блоках. Это предположение подтверждается также уменьшением локального магнитного поля и относительной интенсивности данной подрешетки с ростом величины замещения. Из анализа кристаллической структуры видно, что эти позиции находятся в ближайшем катионном окружении октаэдров  $12k$  и  $2a$ . Малая интенсивность компоненты  $2a$  не позволяет достоверно описать влияние ионов марганца на ее локальное магнитное поле. Однако для подрешетки  $12k$  применение вышеописанного метода позволяет получить достоверные результаты.

Полученные в результате описанных выше процедур величины  $\Delta h$  приведены в табл. 2. Видно, что при изменении степени замещения величина данного параметра практически остается постоянной, что подтверждает справедливость исходных предположений о катионном распределении в исследованных гексаферритах. Кроме того, сама величина имеет значение близкое к величине, полученной ранее для ферритов шпинелей [4,6]. Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что подрешетка  $12k$  находится в шпинельном блоке структуры гексаферритов.

Дальнейшее развитие описанного метода предполагает более полный учет влияния замещения ионами  $Mn^{2+}$ , в том числе и на подрешетку  $2a$ .

Полученные результаты позволяют утверждать, что в исследованных гексагональных ферритах *M*-типа с коррелированными неизоморфными замещениями ионов  $\text{Fe}^{3+}$  парой ионов  $\text{Mn}^{2+}$ – $\text{Ti}^{4+}$  ионы марганца размещаются в тетраэдрических позициях  $4f_1$ .

Положение максимума распределения  $\Delta h$  не зависит от концентрации замещающего катиона и имеет тот же порядок величин, что и в марганецсодержащих феррошпинелях [4,6].

Предложенная методика может представлять интерес для исследований ферритов с различной кристаллической структурой, в которой магнитные ионы железа замещаются другими ионами.

## Список литературы

- [1] А.А. Белоус, В.П. Иваницкий, В.А. Елшанский, Е.В. Пашкова. ЖНХ **43**, 4, 588 (1998).
- [2] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, Л.Д. Зарипова, А.А. Валиуллин. ФТТ **39**, 4, 676 (1997).
- [3] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, Е.Г. Грошев. Изв. РАН. Сер. физ. **56**, 7, 124 (1992).
- [4] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Сиявский. Магнитная микроструктура ферритов. Изд-во Казан. ун-та, Казань (1978). 182 с.
- [5] J. Hesse. A. Rübartsch. J. Phys. E: Sci. Instrum. **7**, 7, 526 (1974).
- [6] И.С. Любутин. Физика и химия ферритов. Изд-во МГУ, М. (1973). 256 с.