

УДК 548:537.611.44

© 1992

РЕЗОНАНСНЫЕ ПОГЛОЩЕНИЯ В $KFe_{11}O_{17}$

*В. Н. Васильев, Е. Н. Матвейко, А. И. Круглик, А. И. Панкрац,
Г. А. Петраковский, К. А. Саблина*

Приводятся результаты исследования частотно-полевых, ориентационных и температурных зависимостей двух резонансных поглощений, обнаруженных в монокристаллах $KFe_{11}O_{17}$. Показано, что $KFe_{11}O_{17}$ является магнетиком с анизотропией типа «легкая плоскость». Обнаружено существенное влияние деформаций и нестехиометрии на резонансные свойства исследуемых кристаллов. Экспериментальные результаты анализируются на основе модели простейшего легкоплоскостного антиферромагнетика.

Калиевый феррит ($KFe_{11}O_{17}$) обладает гексагональной слоистой структурой типа $\beta-Al_2O_3$, относящейся к пространственной группе симметрии D_{6h}^4 [1]. Ферриты с подобной структурой характеризуются повышенной подвижностью одновалентных ионов в соответствующих слоях [2, 3]. Поэтому для этих соединений отклонение от стехиометрии (например, избыток одновалентных ионов или кислородные дефекты внедрения) является обычным свойством. Следствием нестехиометрии, которая возникает в процессе синтеза ферритов, является наличие в кристаллической решетке зарядокомпенсирующих ионов Fe^{2+} [4]. Ионы Fe^{2+} и другие примесные двухвалентные ионы в изоморфных калиевому ферриту соединениях способствуют стабилизации кристаллической решетки со структурой типа $\beta''-Al_2O_3$ [2] (химическая формула $K_2Fe_{11}O_{17}$). Ферриты β'' -типа, их нестехиометричные составы, являющиеся ферримагнетиками, а также композиционные составы на основе ферритов β - и β'' -типа интенсивно исследуются в последнее время, так как являются материалами, пригодными для создания сред с высокой плотностью записи информации. Ферриты β -типа при этом остаются наименее исследованными, поскольку их свойства, как правило, замаскированы наложением свойств сопутствующих примесных фаз.

В настоящее время принято считать, что ниже температуры $T_N = 800$ К калиевый феррит является антиферромагнетиком [5], но с необычными свойствами. Необычность свойств состоит в том, что магнитная восприимчивость калиевого феррита ниже температуры T_N изотропна и монотонно возрастает без особенностей, присущих обычным антиферромагнетикам, от $2.6 \cdot 10^{-5}$ до $6.7 \cdot 10^{-5}$ см³/г при понижении температуры от 800 до 4.2 К. Для объяснения такого поведения Гортером [5] была предложена модель магнитной структуры, представляющая собой антиферромагнитное упорядочение ферримагнитных шпинельных блоков, разделенных калийно-кислородными слоями. В литературе этот вид магнитного упорядочения иногда называют «антиферримагнетизмом Гортера» [3]. Приведенные данные практически исчерпывают сведения о магнитных свойствах $KFe_{11}O_{17}$ и, естественно, нуждаются в дополнении и объяснении.

В данной работе исследованы частотно-полевые, ориентационные и температурные зависимости резонансных поглощений, обнаруженных в синтезированных

нами кристаллах $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$. Преимущество резонансной методики состоит в том, что она позволяет получать информацию о довольно малых количествах примесных включений.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Монокристаллы калиевого феррита выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора—расплава, где в качестве растворителя использовались KF и V_2O_5 . Измельченные и тщательно перемешанные компоненты в весовом соотношении $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{KF} = 1 : 0.8 : 0.4 : 1$ помещались в платиновый тигель. Раствор—расплав выдерживался при температуре 1200°C в течение 10—12 ч, а затем со скоростью $3\text{—}5^\circ\text{C}/\text{ч}$ охлаждался до 800°C . После охлаждения кристаллы отмывались от флюса в горячей воде. Полученные таким образом монокристаллы имеют вид черных блестящих шестиугольных пластинок с максимальными размерами ~ 6 мм в плоскости и ~ 2 мм толщиной. В пределах чувствительности метода рентгеновский анализ подтвердил однофазность выращенных кристаллов и соответствие их параметров решетки литературным данным ($C = 23.74 \text{ \AA}$) [6]. Электропроводность кристаллов характеризуется полупроводниковым температурным поведением при достаточно больших электросопротивлениях ($R = 10^8 \div 10^{10}$ Ом при комнатной температуре). Наши кристаллы отличались от исследованных в [5] заметной анизотропией магнитной восприимчивости (например $\chi_{\perp} = 7.35 \cdot 10^{-5}$, $\chi_{\parallel} = 6.43 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ при $T = 77 \text{ K}$). Это отличие, по-видимому, демонстрирует свойственную данному соединению нестехиометричность.

Резонансные измерения проводились с помощью широкополосного спектрометра антиферромагнитного резонанса (АФМР) [7] в импульсных магнитных полях до 100 кЭ, диапазоне частот 9—180 ГГц и интервале температур 4.2—300 К. При этих условиях на большинстве исследованных образцов (~ 10 шт.) обнаружены два типа низкочастотных (НЧ) резонансных поглощений. Частотно—полевые и ориентационные зависимости этих резонансов приведены соответственно на рис. 1, 2.

Интенсивности резонансных поглощений, соответствующих зависимостям 1 на рисунках, были намного больше интенсивностей линий второго резонанса. Поэтому будем в дальнейшем называть их соответственно основным и дополнительным резонансами. Кратковременные отжиги образцов на воздухе (~ 1 ч при $T = 700^\circ\text{C}$) приводят к исчезновению дополнительного резонанса и увеличению интенсивности основного. Более длительные отжиги этих же образцов (3—6 ч) в атмосфере азота приводят к обратному эффекту, т. е. к восстановлению дополнительного резонанса и уширению линий резонансных поглощений. Дополнительный резонанс характеризуется парамагнитным поведением с изотропным g -фактором, равным 1.954 (рис. 1, 2). Зависимости резонансного поля этого поглощения от температуры не обнаружено. Эти факты позволяют интерпретировать дополнительный резонанс как резонанс магнитных кластеров, в создании которых, по-видимому, участвуют ионы Fe^{2+} . Может быть, этими кластерами являются вышеупомянутые элементы структуры β' -типа [2]. Нельзя исключать также возможности появления кластеров и за счет эффектов конкурирующих взаимодействий [8]. В работе [4], например, предполагается, что результирующая анизотропия калиевого феррита является следствием конкуренции сильной анизотропии примесных ионов Fe^{2+} и слабой анизотропии ионов кристалла—матрицы.

Резонансные измерения, таким образом, подтверждают мессбуаэровские данные [4] о склонности $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ к нестехиометрии и позволяют контролировать ее степень по интенсивности дополнительного резонанса. Необходимо отметить также, что наши монокристаллические образцы, отожженные на воздухе, практически оставались нестехиометричными и обладали стабильностью резо-

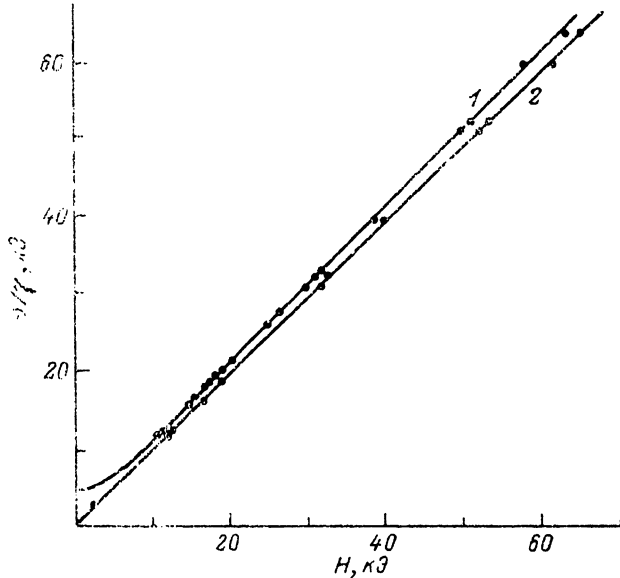


Рис. 1. Частотно-полевые зависимости резонансных поглощений.
 C_6 — главная ось кристалла. $T = 77 \text{ К}$, $H \perp C_6$.

нансных параметров. Авторы работы [4], утверждали, что поликристаллические образцы при комнатной температуре в течение нескольких дней могли менять степень нестехиометрии, возможно, под воздействием влажности воздуха или каких-либо других факторов.

Рассмотрим теперь особенности поведения основного резонанса. Установлено, что резонансные поля отожженных на воздухе (стехиометричных) образцов в

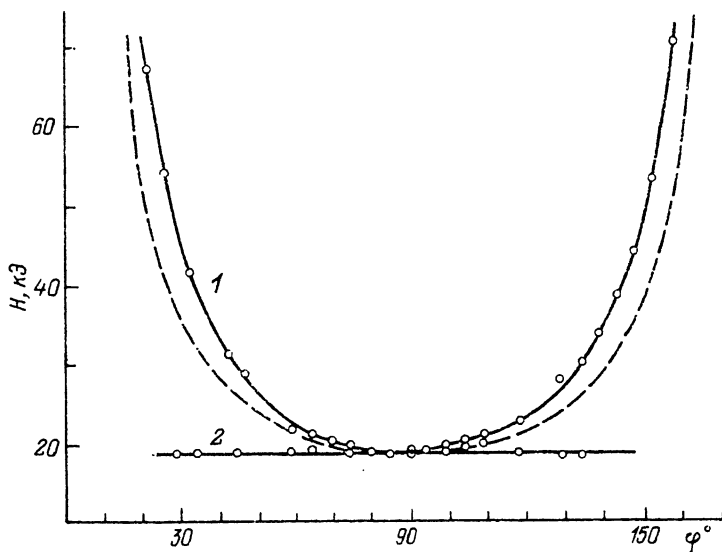


Рис. 2. Угловые зависимости основного (1) и дополнительного (2) резонансов.
 φ — угол между направлением внешнего поля и главной осью кристалла. $T = 77 \text{ К}$, $\nu = 53.2 \text{ ГГц}$.

пределах ошибок измерений не зависели от температуры в интервале исследования 4.2—300 К. Качественное поведение зависимости I (рис. 2), обладающей минимумом при ориентации внешнего магнитного поля в базисной плоскости кристалла, однозначно указывает на то, что $K\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$ — магнетик с анизотропией типа «легкая плоскость» (ЛП). Это же подтверждают данные, полученные с помощью мессбауэровских измерений на наших кристаллах [9]. Поскольку Гортером [5] предполагается, что калиевый феррит — антиферромагнетик, то в простейшем виде частотно-полевое и ориентационное поведение НЧ ветви АФМР для ЛП антиферромагнетика можно описать следующим выражением [10]:

$$(\nu/\gamma)^2 = (1 + H_{A2}/2H_E) H^2 \sin^2 \varphi + \Delta^2. \quad (1)$$

Здесь ν — линейная частота, $\gamma = 2.8$ ГГц/кЭ — гиромагнитное отношение, H_{A2} и H_E — эффективные поля соответственно одноосной магнитной анизотропии и обмена, Δ — энергетическая щель в спектре АФМР, φ — угол между направлением внешнего поля H и главной осью кристалла. При $\varphi = \pi/2$ экспериментальная зависимость I (рис. 1) наилучшим образом соответствует (1) при $\Delta = 4.5$ кЭ и $H_{A2}/2H_E = 0.031$. Однако если положить $H_E \sim 10^7$ Э (что вполне согласуется с достаточно большой величиной $T_N = 800$ К по теории молекулярного поля), то получим нереально большое для рассматриваемого соединения (содержащего только магнитные S -ионы) значение $H_{A2} \sim 10^5$ Э. Кроме того, при тех же параметрах Δ и $H_{A2}/2H_E$ наблюдается значительное расхождение угловой зависимости (1) (штриховая кривая на рис. 2) и экспериментальных данных. Эти оценки указывают на несоответствие простейшей модели двухподрешеточного ЛП антиферромагнетика экспериментальным данным и, возможно, на необходимость учета дополнительных взаимодействий, уточняющих модель. Видно, что окончательные выводы о магнитных характеристиках и магнитной структуре исследуемого магнетика делать преждевременно, необходимы дополнительные исследования. Если эта ЛП антиферромагнетик, то чрезвычайно полезной может быть информация о высокочастотной (ВЧ) ветви АФМР, которая при использовании в данной работе экспериментальных условиях не обнаружена. Полезны также исследования другими методами, которые позволят независимо получить минимальный набор параметров, необходимых для анализа той или иной модели.

Рассмотрим еще одну важную особенность данных кристаллов. При исследовании ориентационных зависимостей основного резонанса в базисной плоскости кристаллов было обнаружено, что амплитуда и периодичность изменения резонансного поля отличались от образца к образцу. Установлено, что причиной неповторяемости результатов являются неоднородные деформации, наводимые в образцах при их приклейке к кварцевому держателю клеем БФ, и деформации, возникающие при остывании раствора—расплава во время синтеза кристаллов. Аналогичная сильная чувствительность резонанса к деформациям в базисной плоскости кристаллов — особенность некоторых ЛП антиферромагнетиков [11].

Таким образом, в синтезированных нами по оригинальной технологии монокристаллах калиевого феррита обнаружены два типа НЧ резонансных поглощений. По экспериментальным зависимостям основного резонанса и мессбауэровским измерениям однозначно установлено, что калиевый феррит является магнетиком с анизотропией типа ЛП. Отжиги монокристаллических образцов показали, что наличие дополнительного резонанса связано с нестехиометрией кристаллов и этот резонанс позволяет судить о ее степени. Обнаружена также значительная зависимость параметров основного резонанса от наведенных деформаций в образцах.

В заключение можно сказать, что полученные в данной работе результаты не являются окончательными и в дальнейшем будут дополнены в исследованиях резонансных, магнитных статических свойств и эффекта Мессбауэра.

Авторы выражают признательность О. А. Баюкову за предоставление мессбауэровских данных до их опубликования и плодотворное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Beevers C. A., Ross M. A. S. // *Z. Krist.* 1937. V. 97. P. 59.
- [2] Kalogirou O., Samars D., Stergiou A. C. // *J. Magn. and Magn. Mater.* 1990. V. 89. P. 379—385.
- [3] Kalogirou O., Samars D., Georgiou J., Stergiou A. C. // *Mat. Res. Bull.* 1989. V. 24. P. 1399—1404.
- [4] Howe A. T., Dudley G. J. // *J. Sol. State Chem.* 1976. V. 18. P. 149—153.
- [5] Gorter E. W. // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. N 4. Pt 2. P. 1253—1259.
- [6] Rooymans C. J. M., Langereis C. // *Sol. St. Comm.* 1965. V. 3. N 4. P. 85—87.
- [7] Панкрац А. И., Васильев В. Н. Физические свойства и методы исследования магнитоупорядоченных веществ. Красноярск, 1977. С. 32—38.
- [8] Ivanov M. A., Loktev V. M., Pogorelov Yu. G. // *Phys. Rep.* 1989. V. 153. N 4, 5. P. 209—330.
- [9] Баюков О. А. // Частное сообщение.
- [10] Гуревич А. Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М., 1973. 592 с.
- [11] Боровик-Романов А. С., Рудашевский Е. Г. // *ЖЭТФ.* 1963. Т. 47. N 6. С. 2095—2101.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
1 апреля 1992 г.