

Магнитная микроструктура в гексаферритах стронция с коррелированными неизоморфными замещениями

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

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 11 ноября 1996 г.)

Изучено влияние коррелированного неизоморфного замещения ионов Fe^{3+} на Mn^{2+} и Ti^{4+} в гексаферритах M -типа на формирование их магнитной микроструктуры. На основе данных мессбауэровской спектроскопии сделаны выводы о возможном распределении замещающих катионов в структуре и их влиянии на основные магнитные свойства изученных гексаферритов.

1. Магнитные свойства гексагональных ферритов со структурой магнетоплюмбита $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba} \dots$) широко исследуются самыми разнообразными методами. Это обусловлено тем обстоятельством, что замещение части ионов железа катионами других металлов позволяет реализовать различные типы магнитного упорядочения от аксиального коллинеарного до неупорядоченных угловых магнитных структур при сохранении одной и той же кристаллической решетки [1].

Таким образом, подобные исследования представляют большой интерес как для более полного понимания природы магнитного упорядочения, так и для получения магнитных материалов с заранее заданными и воспроизводимыми свойствами.

С целью изучения влияния магнитных и диамагнитных катионов различной валентности на магнитную микроструктуру гексаферритов типа M производилось замещение части ионов железа ионами Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} и др.

При этом основное внимание уделялось изоморфным замещениям ионов Fe^{3+} на диамагнитные. Однако особый интерес представляют гексагональные ферриты типа M с коррелированными неизоморфными замещениями ионов железа парой $\text{Me}^{2+}-\text{Me}^{4+}$ с сохранением электронейтральности.

2. С целью установления влияния таких замещений на магнитную структуру гексаферритов типа M нами проведены мессбауэровские исследования $\text{Mn}-\text{Ti}$ -замещенных гексаферритов стронция.

Выбор объектов обуславливался тем обстоятельством, что ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} имеют одинаковую электронную конфигурацию $3d^5$, однако в ферритах могут проявлять неэквивалентность в магнитном отношении [2–4]. Ионы Ti^{4+} диамагнитные и имеют атомную конфигурацию $3d^24s^2$, поэтому можно ожидать различного влияния комбинации этих катионов на магнитную структуру образцов даже при одинаковом замещении. Для исследования были выбраны образцы $\text{SrFe}_{12-2x}\text{Mn}^{2+}\text{Ti}_x^{4+}\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$).

Характерный вид мессбауэровского спектра $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ представлен на рис. 1, *a*. При комнатной температуре спектр состоит из наложения ряда зеемановских секстетов, соответствующих различным вариантам ближайшего окружения. Исследования позволили выделить пять

магнитных подрешеток, характерных для гексагональных ферритов со структурой типа M [5]. Действительно, кристаллическая структура ферритов типа M представляет собой плотнейшую упаковку ионов O^{2-} , в пустотах которой расположены ионы металла. Для описания структуры гексаферритов очень удобно провести ее условное разделение на отдельные блоки. В этом случае элементарные ячейки всех гексаферритов можно построить из блоков двух типов S и R , первый из которых имеет кубическую структуру с осью $[111]$, направленной вертикально, а другой имеет гексагональную структуру. Структуру любого гексаферрита можно представить чередующейся последовательностью S - и R -блоков: SRS^*R^* , где символ $*$ означает поворот соответствующего блока на 180° вокруг гексагональной оси. В таких блоках реализуется несколько типов кислородных пустот, в которых и локализуются ионы Fe и Me . Возможны три типа конфигураций: октаэдры $2a$, $12k$ и $4f_2$, тетраэдры $4f_1$ и тригональная бипирамида $2b$.

Магнитная структура гексагональных ферритов обусловлена суперобменным взаимодействием через ионы кислорода и коллинеарна в отсутствие замещения ионов железа диамагнитными катионами [5].

Характерный вид мессбауэровского спектра для $x = 1.0$ приведен на рис. 1, *b*. Значения локальных магнитных полей для всех изученных образцов отражены на диаграмме на рис. 2.

Существенные изменения вида мессбауэровских спектров по сравнению с незамещенным гексаферритом стронция начинаются со значений $x = 0.5$. Наблюдается уширение линий спектра, соответствующих пяти магнитно-неэквивалентным положениям ионов железа, а также изменения их относительных интенсивностей. С ростом замещения более $x = 1.0$ такие изменения становятся особенно заметными (рис. 1, *b*).

Наибольшие изменения относительной интенсивности отдельных секстетов наблюдаются для подрешетки $12k$. При этом уменьшение интенсивности значительно превышает возможные изменения, возникающие при изменении концентрации ионов железа в составе феррита.

Характерным является то, что наряду с уширением линий указанных выше пяти компонент в спектрах замещенных гексаферритов и уменьшением относительной

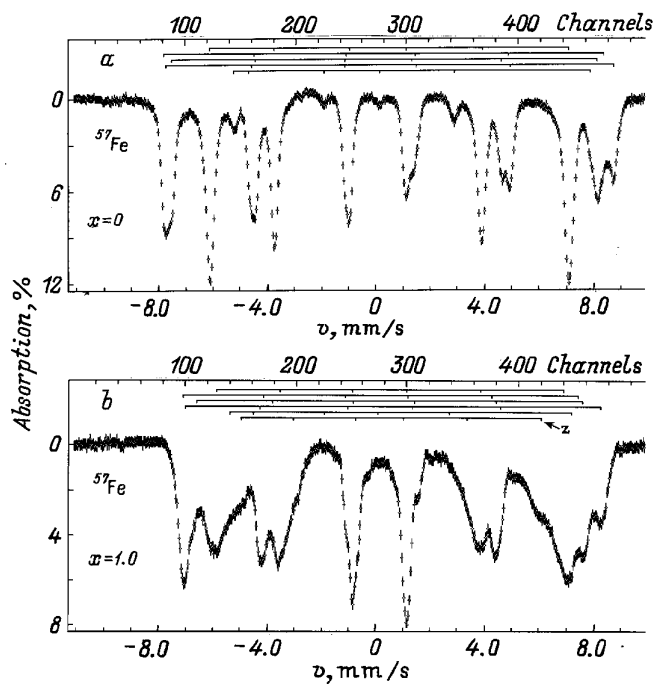


Рис. 1. Мессбауэровские спектры незамещенного (а) и замещенного (b) гексаферрита.

интенсивности подрешетки 12k наблюдается появление новой компоненты z (рис. 1, b) с малым значением локального магнитного поля и очень большой (~0.9 mm/s) шириной линий.

При этом наибольшее относительное изменение локальных магнитных полей наблюдается для ионов железа в подрешетках 4f₁ и 4f₂ (рис. 2), тогда как для подрешетки 2a (октаэдры в шпинельном блоке) локальные поля на ядрах железа остаются практически неизменными во всем изученном диапазоне концентраций.

3. Детальное изучение связи между значениями локальных магнитных полей, распределением ионов железа по неэквивалентным узлам и намагниченностями подрешеток в незамещенных ферритах BaFe₁₂O₁₉ позволяет проследить за упорядоченным распределением диамагнитных ионов в структуре таких ферритов.

Так, показано, что наличие ионов In³⁺ приводит к резкому изменению параметров мессбауэровских спектров гексаферритов BaFe_{12-x}In_xO₁₉ даже при малых (x < 3) концентрациях индия в составе феррита. Анализ локальных магнитных полей и относительных интенсивностей отдельных подрешеток позволил установить, что эти ионы локализируются в 2b- и 4f₁-узлах кристаллической решетки. В результате обнаружено образование неупорядоченных угловых магнитных структур в таких ферритах, что позволяет объяснить некоторые аномалии их магнитных свойств [5]. В то же время для Al-замещенных гексаферритов характерно преимущественное размещение ионов Al³⁺ в 2a-октаэдрах при малых замещениях. Это приводит к разрыву основных обменных связей в магнитной структуре типа M и переходу

образцов в парамагнитное состояние при x > 3 [6]. Однако для исследованных нами образцов Mn-Ti-замещенных гексаферритов наблюдаемые изменения формы спектров не приводят к резкому уменьшению локальных магнитных полей (рис. 2) и, следовательно, нарушению основных обменных связей в системе. Наблюдаемое уширение линий отдельных подрешеток и появление новых компонент мессбауэровских спектров в системе SrFe_{12-2x}Mn_xTi_xO₁₉ можно объяснить образованием ряда дополнительных неэквивалентных положений ионов железа.

Действительно, хотя ионы двухвалентного марганца имеют ту же электронную конфигурацию 3d⁵, что и ионы трехвалентного железа, величина интеграла суперобменного взаимодействия Mn-O-Fe меньше, чем соответствующее значение для цепочки Fe-O-Fe. Поэтому появление ионов марганца в ближайшем катионном окружении какой-либо из подрешеток будет приводить к ослаблению магнитного взаимодействия и появлению новой подрешетки с меньшим значением локального магнитного поля.

Детальные мессбауэровские исследования марганецсодержащих феррошпинелей показали, что ионы Mn²⁺ обладают большой энергией предпочтения к тетраэдрическим позициям. Поскольку в гексагональных ферритах тетраэдрические позиции 4f₁ также находятся в шпинельных блоках S, следует ожидать, что при замещении двух Fe³⁺ парой Mn²⁺ с Ti⁴⁺ ионы Mn²⁺ будут также локализоваться в основном в тетраэдрических позициях. При этом замещение в каком-либо тетраэдре из ближайшего окружения иона железа, расположенного в октаэдрической позиции, иона железа на ион Mn²⁺ приведет к уменьшению локального магнитного поля на ядре иона железа, расположенного в данном октаэдре на 15–20 kOe [1,7].

Изучение кристаллической структуры гексаферритов показывает, что позиции 4f₁ встречаются в ближайшем катионном окружении октаэдрических позиций с кратностью: в окружении октаэдров 12k — три позиции, в окружении октаэдров 2a — шесть позиций. Таким образом, появление ионов марганца в тетраузлах будет вызывать появление новых неэквивалентных октаэдриче-

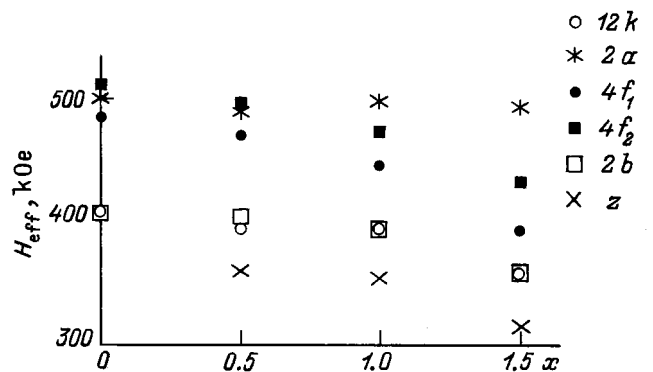


Рис. 2. Диаграмма зависимости локального магнитного поля H_{eff} от степени замещения x.

ских положений ионов железа по сравнению с магнитной структурой магнетоплюмбита.

В результате подрешетка $2a$ будет подразделяться на несколько подрешеток со значениями локальных магнитных полей порядка 500 kOe ($6\text{Fe}_{4f_1}^{3+}$ -соседей), 485–489 kOe ($5\text{Fe}_{4f_1}-\text{Mn}_{4f_1}$), 460 kOe ($4\text{Fe}_{4f_1}-2\text{Mn}_{4f_1}$) и т.д. Для ионов железа, локализованных в $12k$ -узлах, поля на ядрах, связанные с появлением ионов Mn в тетраэдрическом ближайшем окружении, будут лежать в диапазоне значений 390, 370 и 350 kOe для 1, 2 и 3 ионов марганца в позициях $4f_1$ соответственно.

В предположении статистического распределения ионов по тетраэдрическим позициям относительные интенсивности подрешеток с различным числом ионов Mn^{2+} во второй координационной сфере данного октаузла могут быть описаны выражением

$$P(n, x) = C \binom{N}{n} x^n (1-x)^{N-n},$$

где x — концентрация ионов Mn^{2+} в тетраэдрах ближайшего окружения данного октаузла, n — число ионов Mn^{2+} в данной конфигурации окружения, N — общее число тетраэдров в окружении данного октаузла.

Это позволяет объяснить наблюдаемые изменения мессбауэровских спектров марганецзамещенных гексаферритов. В то же время результаты исследований свидетельствуют о заметном уменьшении интенсивности подрешетки $12k$ и более сильном изменении значений локальных магнитных полей для подрешеток $4f_1$ и $4f_2$, составляющих ближайшее окружение ионов железа в позиции $12k$. На основании этого можно сделать вывод о преимущественной локализации ионов Tl^{4+} в данной подрешетке при малых замещениях. При этом, как и в октазамещенных шпинелях, образования новых неэквивалентных положений не происходит, а наблюдается только уменьшение значений локальных магнитных полей [8].

4. Таким образом, проведенные мессбауэровские исследования влияния коррелированных неизоморфных замещений ионов Mn–Ti на магнитную структуру гексаферритов типа M позволяют сделать следующие выводы.

1) Появление ионов марганца в тетраэдрических узлах $4f_1$ -решетки ферритов типа M приводит к образованию новых магнитно-неэквивалентных положений ионов железа в октаэдрах $4f_2$ и $2a$ за счет более слабого обменного взаимодействия Mn–O–Fe (по сравнению с суперобменом Fe–O–Fe).

2) Расположение ионов титана в октаэдрических $12k$ -позициях при малых замещениях приводит к более сильному ослаблению взаимодействий этой подрешетки с подрешетками $4f_1$ и $4f_2$ за счет разрыва части обменных связей при введении диамагнитных ионов Tl^{4+} .

3) Такое совокупное влияние ионов Mn и Ti будет приводить к уменьшению температуры Нееля при сохранении коллинеарного магнитного упорядочения вдоль оси C .

Список литературы

- [1] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Снявский. Магнитная микроструктура ферритов. Изд-во Казан. ун-та, Казань (1978). 182 с.
- [2] Sh.Sh. Bashkirov, L.A. Bashkirov, A.A. Valiullin, L.D. Zaripova, A.B. Liberman. Abstract of the XXVII Congress Ampere. Kazan. (1994). P. 328.
- [3] Sh.Sh. Bashkirov, A.A. Valiullin, L.D. Zaripova, A.B. Liberman, O.I. Boretzkaya. Abstract of the 10th Int. Conf. on Hypertense Interaction. Leuven, Belgium (1995). P. 21-МО.
- [4] Sh.Sh. Bashkirov, L.A. Bashkirov, A.A. Valiullin, L.D. Zaripova, A.B. Liberman. Abstract of Int. Conf. on the Applications of the Mossbauer Effect, Rimini, Italy (1995). O3-C20.
- [5] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, Е.Г. Грошев. Изв. РАН. Сер. физ. **56**, 7, 124 (1992).
- [6] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, Ча Хо Сен, Е.Г. Грошев. ФТТ **34**, 6, 194 (1992).
- [7] И.С. Любутин. Физика и химия ферритов. Изд-во МГУ, М. (1973). 256 с.
- [8] Е.Ю. Аксенова, Е.Л. Аринкина, Ю.А. Мамалуй. УФЖ **28**, 5, 704 (1983).