

05

## Влияние вакуумной термообработки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ на магнитный гистерезис

© А.И. Дмитриев, М.С. Дмитриева

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия  
e-mail: alex-dmitriev2005@yandex.ru, aid@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 28 марта 2025 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2025 г.

Принято к публикации 7 мая 2025 г.

Детально изучены зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля  $M(H)$  в виде петель гистерезиса в широком диапазоне температур поликристаллических образцов замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  до и после вакуумной термообработки. Установлено, что микроскопическим механизмом, ответственным за формирование магнитного гистерезиса в исходных образцах, является закрепление доменных стенок на протяженных дефектах, размеры которых меньше толщины доменной стенки. В отожженных образцах таковым является закрепление доменных стенок на протяженных дефектах, размеры которых больше толщины доменной стенки.

**Ключевые слова:** замещенные ферриты лантана-стронция, магнитный гистерезис.

DOI: 10.61011/JTF.2025.11.61597.50-25

### Введение

Ряд материалов, применяемых в современных технологиях, имеют структуру вида  $\text{ABO}_3$ . Наиболее важными из них являются перовскиты, которые представляют собой материалы с превосходными сегнетоэлектрическими свойствами и с высокими диэлектрическими постоянными. Огромный интерес к ним обусловлен потенциальным широким применением в технике из-за относительно легко изменяемых свойств материала. Замещение А или В позиций структуры перовскита  $\text{ABO}_3$  позволяет подстраивать свойства под конкретные области применения [1]. В последнее время в центре внимания были замещенные ферриты лантана-стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  из-за их возможного применения в твердооксидных топливных элементах в качестве катодных материалов [2–4], в газовых датчиках [5], в катализе [6] и в магнитных хранилищах данных, логических устройствах, датчиках [7–9]. Эти возможности обусловлены уникальными особенностями редкоземельных ферритов со структурой перовскита [9,10]. Редкоземельные ферриты с общей формулой  $\text{ReFeO}_{3-\delta}$  (где Re представляет собой редкоземельный элемент) имеют структуру искаженного перовскита. Орторомбическая структура образуется в результате противофазного наклона соседних октаэдров  $\text{FeO}_6$ . Катионные места являются легкозаменимыми, что позволяет тонко варьировать структуру и физические свойства феррита [10]. Это может привести к новым уникальным свойствам — сегнетоэлектрическим, магнитным, электропроводящим, пьезоэлектрическим, пироэлектрическим, магнитооптическим и другим, требуемым для конкретных практических применений [1,11,12].  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  — это перовскитный материал, в котором элементарная ячейка состоит из

шести ионов  $\text{O}^{2-}$ , окружающих ион  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической координации. Ионы  $\text{La}^{3+}$  входят в узлы октаэдра  $\text{FeO}_6$  [13]. Отклоняясь от идеального кубического перовскита,  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  формирует орторомбическую решетку со спинами ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , направленными вдоль оси  $a$ , и антиферромагнитной составляющей, соответственно, параллельной оси  $a$ . Существует слабая ферромагнитная составляющая вдоль оси  $c$ , вызванная небольшим ( $\sim 0.5^\circ$ ) отклонением спинов от строгой антипараллельности [13]. Магнитные свойства  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  обусловлены лишь ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , поскольку ион  $\text{La}^{3+}$  немагнитен. Соответственно нет взаимодействия между подрешетками  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$ . Замена  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  в замещенном феррите лантана-стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  приводит к существенной модификации структуры, а также магнитных, электронных и каталитических свойств. Искажение решетки, вызванное легированием  $\text{Sr}^{2+}$ , может вызвать изменения в размере октаэдра  $\text{FeO}_6$ , длинах связей А–О и В–О и угла связи Fe–O–Fe. Другим следствием ионного замещения  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  является увеличение валентного состояния ионов Fe, поскольку он трехвалентен в  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  и четырехвалентен в  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . Таким образом, замена  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  с получением замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  приводит к формированию смешанной валентности ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$  в нем. Магнетизм смешанно-валентных соединений определяется конкуренцией антиферромагнитных суперобменных взаимодействий ( $J_{\text{AF}}$ ) в парах  $\text{Fe}^{3+}$ – $\text{Fe}^{3+}$  и ферромагнитных обменных взаимодействий ( $J_{\text{F}}$ ) в парах  $\text{Fe}^{3+}$ – $\text{Fe}^{4+}$ , протекающих по механизму двойного обмена Зинера [2–13].

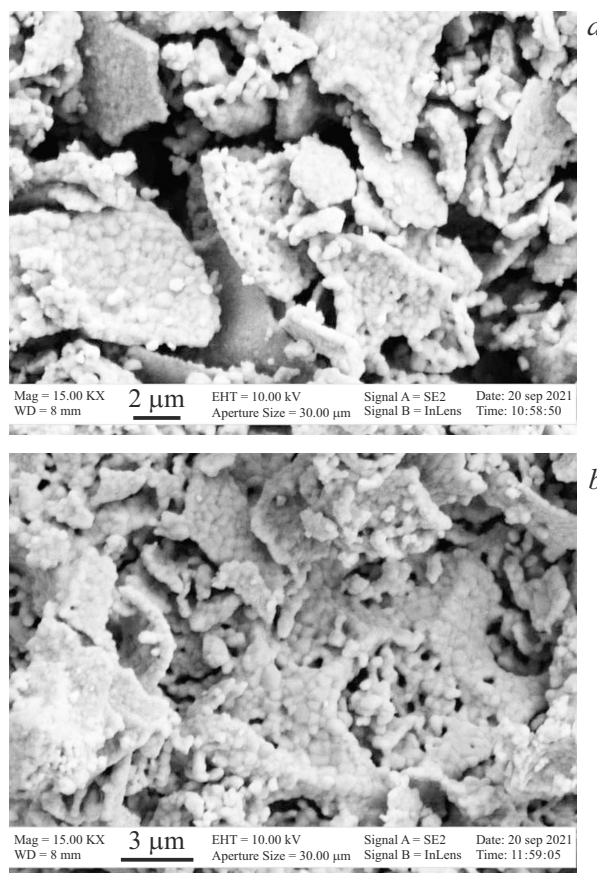
Помимо обменного взаимодействия, макроскопическим проявлением которого является слабый ферромагнетизм, возникающий в рассматриваемых замещенных

ферритах лантана-стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  при температурах ниже температуры Нееля, магнитные свойства последних управляются магнитной анизотропией. Проявлением ее является магнитный гистерезис. Первое явление довольно подробно изучено. Второму же посвящено очень мало работ [14–18], причем все упомянутые работы носят описательный характер и не вскрывают физику магнитного гистерезиса в замещенном феррите лантана-стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . Поэтому целью настоящей работы являлось установление микроскопических механизмов формирования магнитного гистерезиса в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  и влияния на него вакуумной термообработки.

## 1. Методика и образцы

Поликристаллические образцы замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  были синтезированы при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 20 h на воздухе глицин-нитратным золь-гель методом с использованием в качестве исходных реагентов нитратов Sr, Fe и La в стехиометрическом соотношении. Соли и глицин растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор выпаривался при температуре  $250^\circ\text{C}$ . Далее прекурсор размалывался в агатовой ступке, затем отжигался при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 5 h. Отожженный порошок измельчался в циркониевом контейнере планетарной шаровой мельницы с добавлением этилового спирта в течение 3 h. Финальный отжиг порошков проводился при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 20 h с последующим медленным охлаждением вместе с печью. Подробности приготовления и аттестации образцов приведены в работах [19,20]. С использованием рентгеноструктурного анализа было установлено, что полученные образцы имеют орторомбическую структуру с параметрами решетки  $a = 5.502 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.544 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.811 \text{ \AA}$  с включением определенной доли ромбоэдрической фазы. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, образцы представляют собой конгломераты спекшихся частиц, размеры которых зависят от отжига (средний размер составляет  $0.41$  и  $0.44 \mu\text{m}$  до и после вакуумной термообработки соответственно) (рис. 1). По данным мессбаэровской спектроскопии в образцах присутствуют ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ . После синтеза часть исходных образцов были подвергнуты вакуумной ( $10^{-3} \text{ Torr}$ ) термообработке при  $650^\circ\text{C}$  в течение 6 h. Образцы отожженной серии имеют орторомбическую решетку с  $a = 5.535 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.548 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.838 \text{ \AA}$ , практически без примеси ромбоэдрической фазы, и содержат только ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Процесс, протекающий при вакуумном отжиге, можно охарактеризовать как изменение локального окружения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в сторону уменьшения его искажения.

Зависимости магнитного момента от напряженности магнитного поля  $M(H)$  в виде петель гистерезиса в широком диапазоне температур образцов до и после ва-

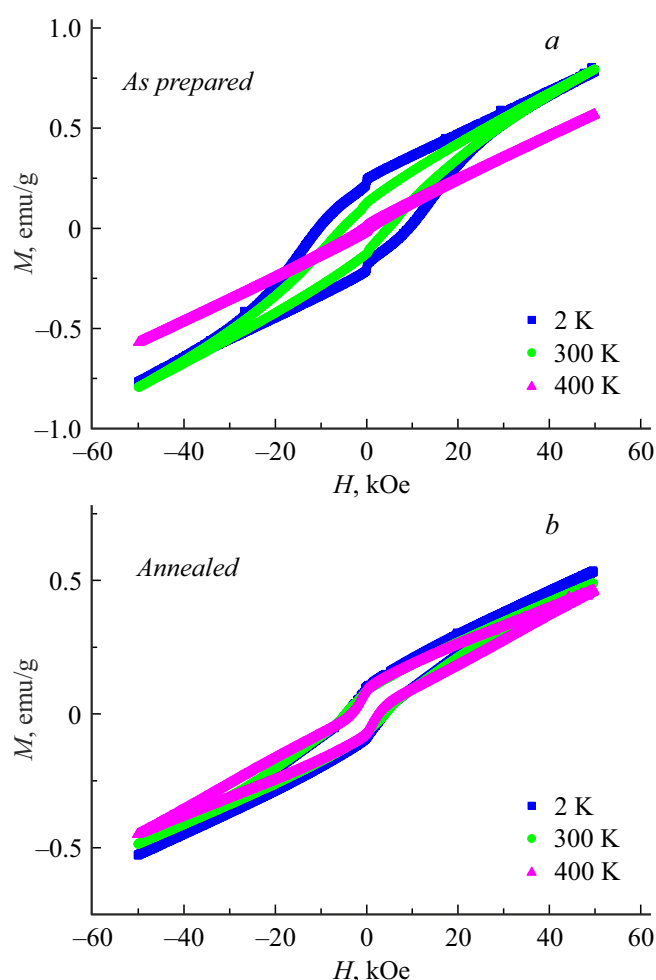


**Рис. 1.** Изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, образцов замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  до (а) и после (b) вакуумной термообработки.

куумного отжига были измерены с помощью вибрационного магнитометра многофункциональной измерительной криомагнитной установки CFMS фирмы Cryogenic Ltd, UK.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля  $M(H)$  в виде петель гистерезиса при различных температурах поликристаллических образцов замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  до (рис. 2, а) и после (рис. 2, b) вакуумной термообработки. Форма петель магнитного гистерезиса типична для слабых ферромагнетиков и наследует форму кривых  $M(H)$  и антиферромагнетиков, и ферромагнетиков. Антиферромагнитная составляющая проявляется в сравнительно сильных магнитных полях, напряженность которых превосходит  $20 \text{ kOe}$ . Здесь зависимость  $M(H)$  линейна. Ферромагнитная составляющая проявляется в сравнительно слабых магнитных полях, напряженность которых менее  $20 \text{ kOe}$ . Она демонстрирует довольно значительный гистерезис



**Рис. 2.** Зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля  $M(H)$  в виде петель гистерезиса при различных температурах поликристаллических образцов замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  до (a) и после (b) вакуумной термообработки.

и тенденцию к насыщению. Коэрцитивная сила  $H_C$  в исходных образцах достигает 10 kOe при температуре  $T = 2$  K. Вакуумная термообработка вызывает почти двукратное уменьшение коэрцитивной силы, так что в отожженных образцах  $H_C$  не достигает и 5 kOe при температуре  $T = 2$  K. В обоих случаях повышение температуры приводит к сужению петли. Температурные зависимости коэрцитивной силы  $H_C(T)$  до и после вакуумной термообработки приведены на рис. 3. Отметим, что нам не удалось описать кривые  $H_C(T)$  ни одним известным эмпирическим выражением. Нами были рассмотрены следующие случаи:

1. Обратно пропорциональная температуре зависимость  $H_C(T) \sim 1/T$ , наблюдаемая ранее, например, в эпитаксиальных пленках  $\text{Fe}/\text{Cu}(001)$  [21]. Механизмы, приводящие к такой зависимости, рассмотрел впервые Эгами. В высокоанизотропных ферромагнетиках стенка Блоха подвержена внутреннему энергетическому барьеру,

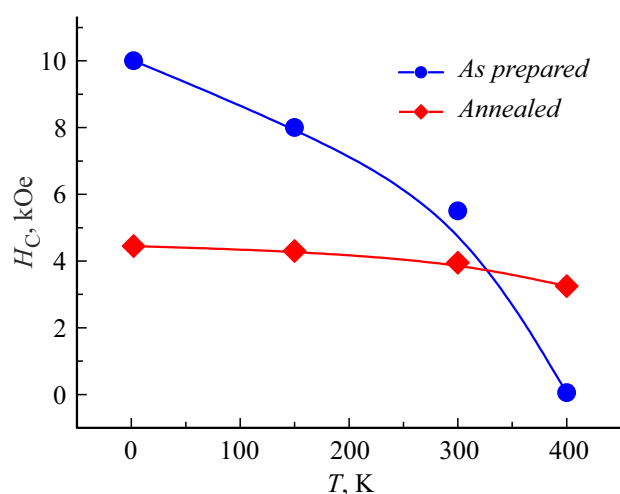
через который она может термически диффундировать в приложенных полях, меньших, чем те, которые соответствуют высоте барьера. Приводит к обратно пропорциональной зависимости синусоидальная природа барьера, аналогичная потенциалу Пайерлса–Набарро в решеточных дислокациях и возникающая из-за узости доменных стенок. Причина того, что обратно пропорциональная зависимость совсем не описывает экспериментальные точки, возможно, состоит в том, что эта модель предполагает однородную решетку и использует приближение микромагнитного континуума, а не дискретную спиновую модель, которую, возможно, следует использовать, когда толщина доменной стенки приближается к величине порядка атомного расстояния [22].

2. Более сложная зависимость вида

$$H_C(T) \sim \{-vT \sim (1 + (vT)^2)^{1/2}\},$$

где  $v$  — активационный параметр движения доменных стенок, наблюдаемая ранее в постоянных магнитах  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ – $\text{SmCo}_5$  [22–24]. Причиной того, что эта зависимость совсем не описывает экспериментальные точки, возможно, является то, что эта модель справедлива лишь для магнитомягких материалов, что, судя по величине коэрцитивной силы, не соответствует рассматриваемому замещенному ферриту лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$ .

3. Экспоненциальная зависимость коэрцитивной силы от температуры  $H_C(T) \sim \exp(-\alpha T)$ , наблюдавшаяся ранее в аморфных сплавах  $\text{Hf}_{57}\text{Fe}_{43}$ , как и в некоторых других материалах  $\text{FeSm}$ ,  $\text{FeZr}$ ,  $\text{Dy}_{60}\text{Fe}_{40}$ ,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)_2\text{Cu}$  [25]. Экспоненциальная зависимость получается вследствие учета флуктуаций локальных значений константы анизотропии и широкого распределения энергетических барьеров, обусловленных неоднородностями в образце. Параметр  $\alpha$  учитывает амплитуду



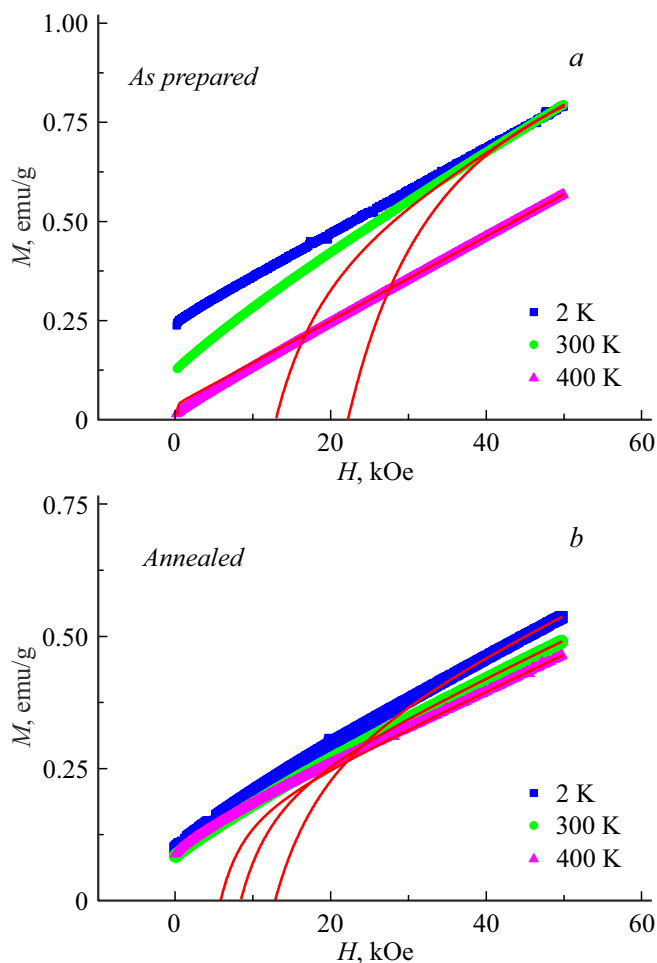
**Рис. 3.** Температурные зависимости коэрцитивной силы  $H_C(T)$  поликристаллических образцов замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  до (синие символы) и после (красные символы) вакуумной термообработки. Сплошными линиями показан сплайн.

неоднородностей, их период и силу взаимодействия доменной стенки с дефектами.

4. Температурная зависимость коэрцитивной силы вида  $H_C(T) \sim 1 - \eta T^{1/2}$ , где  $\eta$  не зависящая от температуры константа, являющаяся мерой легкости, с которой может происходить распространение термически активированной доменной стенки [22,23,26]. Такая зависимость наблюдалась ранее, например, в наночастицах  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  и сплавах  $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$ . Расхождение с экспериментом в данном случае может быть обусловлено тем, что последнее выражение особенно хорошо работает в тех магнетиках, где анизотропия быстро уменьшается с температурой. Это, как будет показано далее, не совсем соответствует нашему случаю.

В исходных образцах падение  $H_C$  с ростом температуры  $T$  происходит достаточно быстро, так что при 400 К коэрцитивная сила едва превышает нуль. Повышение температуры от 2 до 400 К приводит к двадцатипятикратному понижению  $H_C$ . В то же время в отожженных образцах коэрцитивная сила меняется мало. Здесь повышение температуры с 2 до 400 К приводит к понижению  $H_C$  менее чем в полтора раза. Источником коэрцитивности является магнитная анизотропия, выражающаяся либо полем анизотропии  $H_A$ , либо константой магнитной анизотропии  $K$ . Во многом магнитный гистерезис определяется также структурным фактором, выражающимся в различной динамике движения доменных стенок в поле протяженных структурных дефектов. Температурные вариации  $H_C$  в каждом из образцов обусловлены лишь первым фактором — температурной зависимостью магнитной анизотропии, так как структура при этом остается фиксированной. Почти двукратное уменьшение коэрцитивной силы, вызванное вакуумной термообработкой, может быть обусловлено обоими факторами, т.е. как ослаблением магнитной анизотропии, так и структурными вариациями, происходящими при отжиге. Ниже рассмотрим каждый из двух факторов отдельно. Чтобы обсуждать первый фактор, необходимо определить поле анизотропии  $H_A$  (константу анизотропии  $K$ ) и их температурные вариации в каждом из двух образцов. Для этого выполним анализ и обработку кривых намагниченности  $M(H)$ .

В области сильных магнитных полей в приближении намагниченности к насыщению  $M_S$  последняя зависит от  $H$  согласно степенному закону  $M(H) = M_S(1 - (H_A/H)^2) + \chi H$  [25]. Этим выражением была выполнена аппроксимация высокополевых  $H > 40$  кОе экспериментальных зависимостей  $M(H)$  с экстраполяцией намагниченности до  $H = 0$  для наглядной визуализации поля  $H_A$  (на рис. 4 показаны красными линиями). Из аппроксимации были определены значения поля магнитной анизотропии  $H_A$  и намагниченности насыщения  $M_S$  для каждой температуры, которые, согласно выражению  $H_A = 2K/M_S$ , в свою очередь были пересчитаны в значения константы магнитной анизотропии  $K$ . Температурные вариации  $M_S$  и  $K$  показаны на

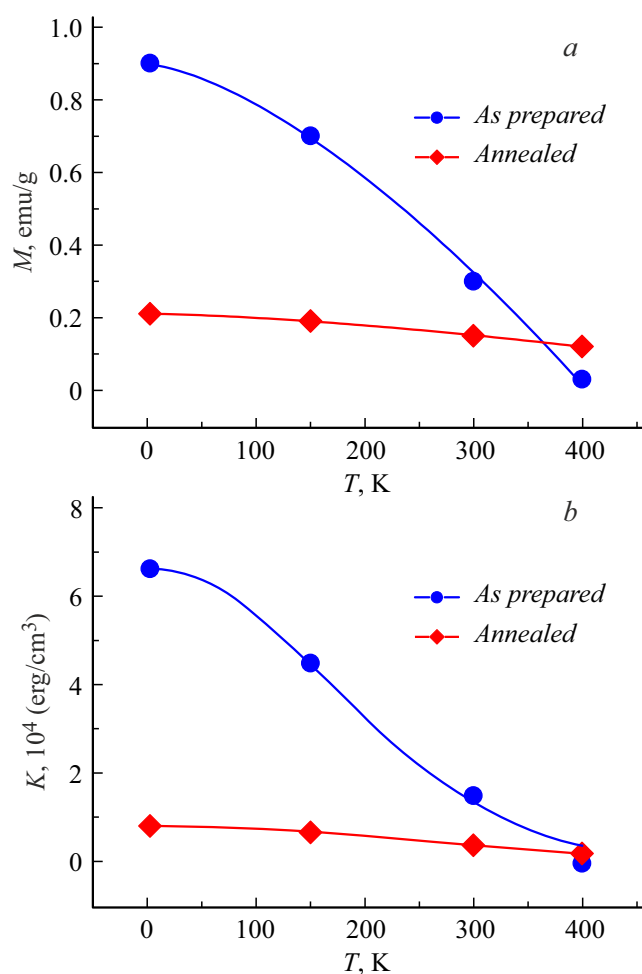


**Рис. 4.** Зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля  $M(H)$  при различных температурах поликристаллических образцов замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  до (a) и после (b) вакуумной термообработки. Сплошными красными линиями показаны аппроксимации (пояснения в тексте).

рис. 5. Обсудим сначала зависимости  $M_S(T)$  и  $K(T)$ , затем влияние на них вакуумной термообработки.

Как видно из рис. 5, a, температурные зависимости намагниченности насыщения  $M_S(T)$  поликристаллических образцов замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  как до, так и после вакуумной термообработки с высокой точностью описываются законом Блоха (закон 3/2)  $M_S(T) = M_{S0}(1 - (T/T_N)^{3/2})$  [24]. В исходных образцах намагниченность насыщения при  $T \rightarrow 0$   $M_{S0} = 0.9$  emu/g, и критическая температура магнитного упорядочения (температура Нееля в данном случае)  $T_N = 397$  К. В отожженных образцах  $M_{S0}$  принимает значение 0.2 emu/g, температура Кюри —  $T_N = 605$  К. Таким образом, вакуумный отжиг, с одной стороны, вызывает почти пятикратное понижение намагниченности насыщения, с другой — почти двукратное повышение температуры Нееля. Оба эффекта непротиворечиво объясняются усилением антиферро-





**Рис. 5.** Температурные зависимости намагниченности насыщения  $M_S(T)$  (a) и константы магнитной анизотропии  $K(T)$  (b) поликристаллических образцов замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  до (синие символы) и после (красные символы) вакуумной термообработки. Сплошными линиями показаны аппроксимации (пояснения в тексте).

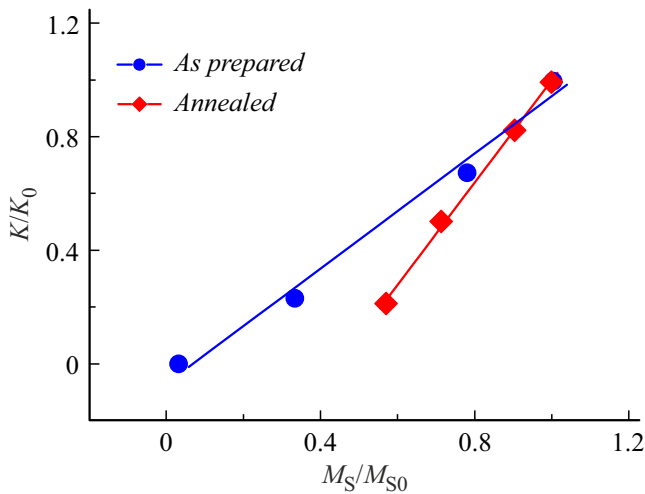
магнитного обмена в образцах в результате вакуумной термообработки. Математически это выражается в росте величины обменного интеграла  $J_{\text{EX}}$  (обменного поля  $H_{\text{EX}} = zSJ_{\text{EX}}/g\mu_B$ ). В последнем выражении для обменного поля  $z = 6$  — число ближайших соседей,  $S = 5/2$  и  $g = 2$  — спин ионов и  $g$ -фактор железа  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора.

Воспользуемся известной связью между  $J_{\text{EX}}$  и  $T_N$ , выражающейся формулой  $T_N = zS(S+1)J_{\text{EX}}/3k_B$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана [27]. Последнее выражение, зная  $T_N$ , позволяет прямо оценить значения обменных интегралов  $J_{\text{EX}}$  для образцов до и после вакуумной термообработки. В исходных образцах  $J_{\text{EX}} = 32$  К, в отожженных образцах, соответственно, в полтора раза больше:  $J_{\text{EX}} = 49$  К. Результирующий обменный интеграл  $J_{\text{EX}}$  является аддитивной физической величиной, и представляет собой линейную комбинацию антиферромагнитной ( $J_{\text{AF}}$ ) и ферромагнитной ( $J_{\text{F}}$ ) составля-

ющих обменного взаимодействия. Изменения в кристаллической структуре  $\text{La}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  при вакуумной термообработке среди прочего всегда приводят к увеличению  $\theta$  — угла связи  $\text{Fe}^{3+}\text{O}^2 - \text{Fe}^{3+}$  [28]. Сверхобменное антиферромагнитное взаимодействие усиливается с увеличением  $\theta$  — согласно выражению  $J_{\text{AF}}(\theta) = A + B \cdot \cos \theta + C \cdot \cos^2 \theta$  [27]. Как видно из последнего выражения, сверхобменный интеграл  $J_{\text{AF}}$  достигает максимума при  $\theta = 180^\circ$ . Кроме усиления антиферромагнитного канала обменного взаимодействия в парах  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$  при вакуумной термообработке происходит ослабление ферромагнитного канала в парах  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{4+}$ , реализующегося по механизму двойного обмена Зинера, вследствие удаления ионов  $\text{Fe}^{4+}$  из кристаллической решетки. Усиление  $J_{\text{AF}}$  с одновременным ослаблением  $J_{\text{F}}$  приводит к росту  $J_{\text{EX}}$  и соответствующему повышению температуры Нееля  $T_N$  в результате вакуумной термообработки. В заключение этой части настоящей работы отметим, что нами были определены значения обменного поля  $H_{\text{EX}}$  по вышезаписанной формуле для образцов до и после вакуумной термообработки. В исходных образцах  $H_{\text{EX}} = 2460$  кОе, в отожженных образцах соответственно в полтора раза больше:  $H_{\text{EX}} = 3770$  кОе. Знание величины обменного поля  $H_{\text{EX}}$  важно не само по себе, а понадобится для последующего обсуждения понижения намагниченности насыщения, вызванного вакуумным отжигом.

Намагниченность слабого ферромагнетика зависит от соотношения вкладов изотропного обменного взаимодействия ( $H_{\text{EX}}$ ) и антисимметричного обменного взаимодействия Дзялошинского—Мория ( $H_{\text{D}}$ ) в суммарный эффективный обмен и определяется выражением  $M_{\text{Fe}}H_{\text{D}}/2H_{\text{EX}}$  [29]. Здесь  $M_{\text{Fe}} = 2gS\mu_B/\rho V = 60$  emu/g — намагниченность одной из подрешеток скошенного антиферромагнетика [27]. Фактор  $H_{\text{D}}/2H_{\text{EX}}$  определяет величину угла скоса подрешеток согласно выражению  $\sin \varphi = (H_{\text{D}} + H)/2H_{\text{EX}}$  [29]. Как было установлено выше, вакуумный отжиг вызывает почти пятикратное понижение намагниченности. Это означает, что в результате вакуумной термообработки величина угла скоса  $\varphi$  убывает. С одной стороны, это происходит, как было установлено выше, вследствие усиления обменного поля  $H_{\text{EX}}$ , вызванного увеличением угла связи  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$  вследствие отжига. С другой стороны, нельзя исключать вариаций поля Дзялошинского  $H_{\text{D}}$ , инициированных им же, так как последнее зависит как от угла сверхобменной связи, так и от ее пространственной ориентации, перестраиваемой отжигом.

Как видно из рис. 5, b, температурные зависимости констант магнитной анизотропии  $K(T)$  поликристаллических образцов замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  как до, так и после вакуумной термообработки с высокой точностью описываются эмпирическим выражением Брюхатова—Киренского  $K(T) = K_0 \exp(-\beta T^2)$  [26]. В исходных образцах константа магнитной анизотропии при  $T \rightarrow 0$  К



**Рис. 6.** Зависимости нормированной константы магнитной анизотропии  $K/K_0$  от нормированной намагниченности насыщения  $M_S/M_{S0}$  в поликристаллических образцах замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  до (синие символы) и после (красные символы) вакуумной термообработки. Сплошными линиями показаны аппроксимации (пояснения в тексте).

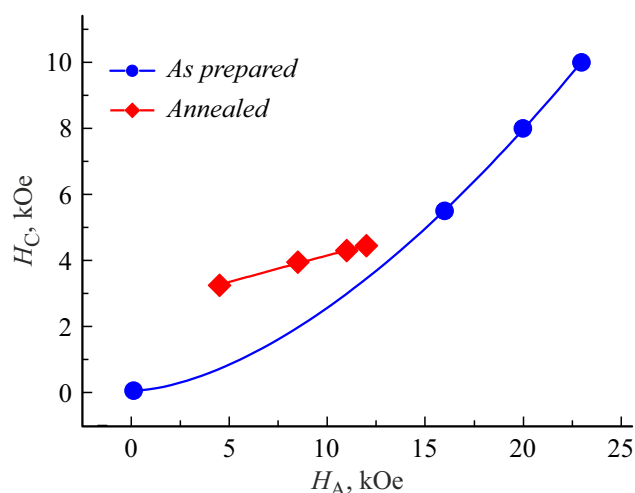
$K_0 = 7 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$ , параметр, определяющий температурный ход,  $\beta = 2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-2}$ . В отожженных образцах  $K_0$  принимает значение  $8 \cdot 10^3 \text{ erg/cm}^3$ ,  $\beta = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2}$ . Таким образом, вакуумный отжиг, с одной стороны, вызывает ослабление магнитной анизотропии почти на порядок, с другой — ослабляет ее зависимость от температуры. Ниже обсудим каждый из эффектов в отдельности.

Магнитная анизотропия замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  проистекает в основном из одноионной анизотропии ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$  (магнитокристаллической анизотропии). Для моделирования влияния кристаллической структуры на магнитную анизотропию ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , как правило, используется следующий одноэлектронный гамильтониан:  $H = V_{\text{CF}}(D) + \xi \mathbf{L} \mathbf{S} - J_{\text{EX}} \mathbf{S} \hat{\mathbf{a}}$  [30]. Первое слагаемое  $V_{\text{CF}}(D)$  представляет собой матрицу, учитывающую влияние кристаллического поля на орбитальные состояния ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ . Параметр  $V_{\text{CF}}(D)$  отражает искажения октаэдров  $\text{FeO}_6$  в орторомбическом замещенном феррите лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$ , в результате которых длина связи  $\text{Fe}-\text{O}$  вдоль направлений  $a$ ,  $b$  и  $c$  оказывается различной. Искажения описываются через потенциал кристаллического поля  $V_{\text{CF}}$ , зависящий от параметра возмущения  $D$ , который пропорционален смещению ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$ . Второе слагаемое  $\xi \mathbf{L} \mathbf{S}$  задает спин-орбитальное взаимодействие, зависящее от постоянной спин-орбитальной связи  $\xi$ , а также от орбитального  $\mathbf{L}$  и спинового  $\mathbf{S}$  моментов. Третье слагаемое  $J_{\text{EX}} \mathbf{S} \hat{\mathbf{a}}$  представляет собой обменное взаимодействие между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{4+}$ , задаваемое молекулярным обменным полем  $J_{\text{EX}} \hat{\mathbf{a}}$ , действующим на заданный спин со стороны всех остальных спинов.

Диагонализация гамильтониана  $H$  позволяет найти энергию магнитной анизотропии  $E_A = \xi^2 D / E_{\text{EXCF}}^2$ , зависящую от кристаллического поля, структурных искажений, спин-орбитального взаимодействия и молекулярного обменного поля. Здесь  $E_{\text{EXCF}}$  — характерный энергетический масштаб эффектов кристаллического поля и обменных взаимодействий. Обсудим возможное влияние вакуумной термообработки на каждый из параметров, входящих в последнее выражение для  $E_A$ . Во-первых, как было показано в работах [19,20] и уже упоминалось выше, вакуумный отжиг сопровождается уменьшением искажения кристаллической решетки, а значит параметра  $D$ . Во-вторых, усиление антиферромагнитного обмена в образцах в результате вакуумной термообработки естественным образом находит свое отражение в увеличении  $E_{\text{EXCF}}$ . В-третьих, постоянная спин-орбитальной связи  $\xi$  в ионах  $\text{Fe}^{4+}$  превосходит таковую в ионах  $\text{Fe}^{3+}$  [31,32]. Поэтому удаление ионов  $\text{Fe}^{4+}$  из кристаллической решетки, вызванное вакуумным отжигом, приводит к ослаблению спин-орбитального взаимодействия. Как следует из выражения для энергии магнитной анизотропии, все три рассмотренных фактора одновременно в результате вакуумной термообработки понижают величину  $E_A$  и соответственно значение константы анизотропии  $K$  в точном согласии с экспериментом, описанным выше.

Ослабление зависимости  $K(T)$  в результате вакуумной термообработки находит свое объяснение в рамках общего закона температурной зависимости констант магнитной анизотропии (закона степени  $l(l+1)/2$ )  $K(T)/K_0 = [M_S(T)/M_{S0}]^{l(l+1)/2}$ . Параметр  $l$ , принимающий значения 1, 2, 3 и т.д., соответствует порядку разложения энергии магнитной анизотропии по степеням направляющих косинусов вектора намагниченности относительно главных кристаллографических осей [33]. На рис. 6 приведены зависимости нормированной константы магнитной анизотропии  $K/K_0$  от нормированной намагниченности насыщения  $M_S/M_{S0}$  в поликристаллических образцах замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  до и после вакуумной термообработки. Спрямление этих зависимостей указывает на то, что в обоих случаях  $l = 1$ . Это указывает на то, что основной вклад в эффективную константу  $K$  вносит константа анизотропии первого порядка. Ослабление же зависимости  $K(T)$  (рис. 5,  $b$ ) и соответственно коэрцитивной силы  $H_C(T)$  (рис. 2) при вакуумном отжиге объясняется формированием в результате отжига более плавного температурного хода  $M_S(T)$  (рис. 5,  $a$ ).

Наиболее полную и законченную теорию температурной зависимости коэрцитивной силы построил Кронмюллер [24]. Согласно ей,  $H_C(T) \sim (K/M_S)^d$ , где  $d$  — показатель степени, зависящий от микроскопического механизма формирования магнитного гистерезиса. Если гистерезис обусловлен закреплением доменных стенок на протяженных дефектах, то возможны два случая. Малым дефектам меньшим толщины доменной



**Рис. 7.** Зависимости коэрцитивной силы от поля магнитной анизотропии  $H_C(H_A)$  поликристаллических образцов замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\delta}$  до (синие символы) и после (красные символы) вакуумной термообработки. Сплошными линиями показаны аппроксимации (пояснения в тексте).

стенки соответствует зависимость  $H_C(T) \sim (K/M_S)^{3/2}$ . Крупным дефектам большой толщины доменной стенки соответствует зависимость  $H_C(T) \sim K/M_S$ . Т.е. в обоих случаях коэрцитивная сила пропорциональна степени поля магнитной анизотропии  $H_A$ . Таким образом, чтобы ответить на вопрос о природе магнитного гистерезиса в рассматриваемых замещенных ферритах лантана-стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , мы построили зависимости коэрцитивной силы от поля магнитной анизотропии  $H_C(H_A)$  до и после вакуумной термообработки (рис. 7). В исходных образцах зависимость коэрцитивной силы  $H_C$  от поля анизотропии  $H_A$  описывается степенной функцией с показателем  $d = 1.6 \pm 0.1$  (рис. 7). Это означает, что микроскопическим механизмом, ответственным за формирование магнитного гистерезиса в них, является закрепление доменных стенок на малых дефектах, размеры которых меньше толщины доменной стенки. В отожженных образцах зависимость коэрцитивной силы  $H_C$  от поля анизотропии  $H_A$  описывается степенной функцией с показателем  $d = 0.9 \pm 0.1$  (рис. 7). Это означает, что микроскопическим механизмом, ответственным за формирование магнитного гистерезиса в них, является закрепление доменных стенок на крупных дефектах, размеры которых больше толщины доменной стенки. В поликристаллах наиболее значимыми протяженными дефектами — центрами пиннинга доменных стенок — являются межзеренные границы. Поэтому вариации зависимости  $H_C(H_A)$ , вызванные вакуумной термообработкой, естественно приписать изменению дефектной структуры и состояния межзеренных границ.

## Закключение

С помощью вибрационного магнитометра измерены зависимости магнитного момента от напряженности магнитного поля  $M(H)$  в виде петель гистерезиса в широком диапазоне температур поликристаллических образцов замещенного феррита лантана-стронция  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  до и после вакуумной термообработки. Форма петель магнитного гистерезиса в обоих случаях типична для слабых ферромагнетиков и наследует форму кривых  $M(H)$  и антиферромагнетиков, и ферромагнетиков. Антиферромагнитная составляющая проявляется в сравнительно сильных магнитных полях, где зависимость  $M(H)$  линейна. Ферромагнитная составляющая проявляется в сравнительно слабых магнитных полях, и демонстрирует довольно значительный гистерезис и тенденцию к насыщению.

Определены температурные зависимости коэрцитивной силы  $H_C(T)$  образцов до и после вакуумной термообработки. В образцах обеих серий повышение температуры приводит к сужению петли магнитного гистерезиса, однако кривые  $H_C(T)$  не описываются ни одним известным эмпирическим выражением. Коэрцитивная сила  $H_C$  в исходных образцах достигает 10 кОе при  $T = 2$  К. Падение  $H_C$  с ростом  $T$  происходит достаточно быстро, так что при 400 К коэрцитивная сила едва превышает нуль. Вакуумная термообработка вызывает уменьшение коэрцитивной силы, так что в отожженных образцах  $H_C$  не достигает и 5 кОе при  $T = 2$  К. В то же время в отожженных образцах коэрцитивная сила с температурой почти не меняется.

Аппроксимация зависимостей  $M(H)$  образцов до и после вакуумной термообработки известным законом приближения к насыщению позволила установить значения поля магнитной анизотропии  $H_A$  и намагниченности насыщения  $M_S$  для каждой температуры, которые, в свою очередь, были пересчитаны в значения констант магнитной анизотропии  $K$ .

Температурная зависимость намагниченности насыщения  $M_S$  в обоих случаях с высокой точностью описывается законом Блоха (закон  $3/2$ ). Вакуумный отжиг, с одной стороны, вызывает понижение намагниченности насыщения с  $M_{S0} = 0.9$  до 0.2 emu/g, с другой — повышение температуры Нееля с  $T_N = 0397$  К до  $T_N = 605$  К. Оба эффекта непротиворечиво объясняются усилением антиферромагнитного обмена. Определены значения обменного интеграла  $J_{EX}$  и обменного поля  $H_{EX}$ . В исходных образцах  $J_{EX} = 32$  К и  $H_{EX} = 2460$  кОе, в отожженных образцах  $J_{EX} = 49$  К и  $H_{EX} = 3770$  кОе. Рост  $J_{EX}(H_{EX})$  и соответствующее повышение  $T_N$  в результате вакуумной термообработки происходит вследствие перераспределения вкладов антиферромагнитной и ферромагнитной составляющих в эффективный обмен. Получены экспериментальные свидетельства в пользу того, что вакуумный отжиг инициирует также вариации поля Дзялошинского  $H_D$ .

Температурная зависимость констант магнитной анизотропии  $K$  в обоих случаях с высокой точностью описывается эмпирическим выражением Брюхатова–Киренского. Вакуумный отжиг, с одной стороны, вызывает ослабление магнитной анизотропии (в исходных образцах  $K_0 = 7 \cdot 10^4 \text{ erg/cm}^3$ , в отожженных образцах  $K_0 = 8 \cdot 10^3 \text{ erg/cm}^3$ ), с другой — ослабляет ее зависимость от температуры. Ослабление магнитной анизотропии в результате вакуумной термообработки обусловлено синергетическим эффектом уменьшения искажения кристаллической решетки, усиления антиферромагнитного обмена и ослабления спин-орбитального взаимодействия. Ослабление зависимости  $K(T)$  в результате вакуумной термообработки находит свое объяснение в рамках общего закона температурной зависимости констант магнитной анизотропии (закона степени  $l(l+1)/2$ ).

Анализ значений коэрцитивной силы в координатах  $H_C(H_A)$  в рамках теории Кронмюллера позволил вскрыть микроскопический механизм, ответственный за формирование магнитного гистерезиса в образцах до и после вакуумной термообработки. В исходных образцах таковым является закрепление доменных стенок на малых дефектах, размеры которых меньше толщины доменной стенки. В отожженных образцах — закрепление доменных стенок на крупных дефектах, размеры которых больше толщины доменной стенки. Вариации зависимости  $H_C(H_A)$ , вызванные вакуумной термообработкой, находят свое объяснение в рамках изменения дефектной структуры и состояния межзеренных границ.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность В.Д. Седых за предоставленные образцы, О.Г. Рыбченко за рентгеноструктурные исследования, М.В. Жидкову за помощь в проведении магнитометрических исследований.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания 124013100858-3.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] U.F. Vogt, J. Sfeir, J. Richter, C. Soltmann, P. Holtappels. *Pure Appl. Chem.*, **80** (11), 2543 (2008). DOI: 10.1351/pac200880112543
- [2] C.O. Augustin, R. Kalai, R. Nagaraj, L.J. Berchmans. *Mater. Chem. Phys.*, **89** (2-3), 406 (2005). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.09.028
- [3] M. Søgaard, P.V. Hendriksen, M. Mogensen. *J. Solid State Chem.*, **180** (4), 1489 (2007). DOI: 10.1016/j.jssc.2007.02.012
- [4] M.V. Patrakeev, J.A. Bahteeva, E.B. Mitberg, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, K.R. Poeppelmeier. *J. Solid State Chem.*, **172** (1), 219 (2003). DOI: 10.1016/S0022-4596(03)00040-9
- [5] H. Liu, H. Fan, X. Xu, H. Lu, T. Zhang. *Solid State Electron.*, **79**, 87 (2013). DOI: 10.1016/j.sse.2012.07.004
- [6] A. Wattiaux, J. C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagenmuller. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1718 (1987). DOI: 10.1149/1.2100742
- [7] J. Li, X. Kou, Y. Qin, H. He. *Phys. Stat. Sol.*, **191** (1), 255 (2002). DOI: 10.1002/1521-396x(200205)191:1<255::aid-pssa255>3.0.co;2-n
- [8] A.H. Bobeck. *Bell Syst. Tech. J.*, **46** (8), 1901 (1967). DOI: 10.1002/j.1538-7305.1967.tb03177.x
- [9] A. Goldman. *Modern Ferrite Technology* (Springer, NY, 2006), DOI: 10.1007/978-0-387-29413-1
- [10] D.W. Richerson, W.E. Lee. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processes and Use in Design* (CRC Press, Boca Raton, 2018), DOI: 10.1201/9780429488245
- [11] I.N. Sora, F. Fontana, R. Passalacqua, C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, F. Parrino, L. Palmisano. *Electrochim. Acta*, **109** (30), 710 (2013). DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.132
- [12] J.R. Hayes, A.P. Grosvenor. *J. Phys.: Condens. Matter*, **23** (46), 465502 (2011). DOI: 10.1088/0953-8984/23/46/465502
- [13] M. Popa, J.M.C. Moreno. *J. Alloys Compd.*, **509** (10), 4108 (2011). DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.12.162
- [14] H. Wu, Z. Xia, X. Zhang, S. Huang, Me. Wei, Fe. Yang, Y. Song, G. Xiao, Z. Ouyang, Z. Wang. *Ceram. Int.*, **44** (1), 146 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.150
- [15] L. Huang, L. Cheng, S. Pan, Y. He, C. Tian, J. Yu, H. Zhou. *Ceram. Int.*, **46** (17), 27352 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.07.220
- [16] F. Yang, X.X. Yang, Q. Lin, R.J. Wang, H. Yang, Y. He. *Mater. Sci.*, **25** (3), 231 (2019). DOI: 10.5755/j01.ms.25.3.19455
- [17] R.B. da Silva, J.M. Soares, J.A.P. da Costa, J.H. de Araújo, A.R. Rodrigues, F.L.A. Machado. *J. Magn. Magn. Mater.*, **466** (15), 306 (2018). DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.07.040
- [18] F. Gao, P.L. Li, Y.Y. Weng, S. Dong, L.F. Wang, L.Y. Lv, K.F. Wang, J.-M. Liu, Z.F. Ren. *Appl. Phys. Lett.*, **91** (7), 072504 (2007). DOI: 10.1063/1.2768895
- [19] V. Sedykh, O. Rybchenko, V. Rusakov, S. Zaitsev, O. Barkalov, E. Postnova, T. Gubaidulina, D. Pchelina, V. Kulakov. *J. Phys. Chem. Solids*, **171**, 111001 (2022). DOI: 10.1016/j.jpcs.2022.111001
- [20] В.Д. Седых, В.С. Русаков, Т.В. Губайдулина. *ФТТ*, **65** (4), 629 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55301.18 [V.D. Sedykh, V.S. Rusakov, T.V. Gubaidulina. *Phys. Solid State*, **65** (4), 613 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.04.56003.18]
- [21] A. Enders, D. Repetto, D. Peterka, K. Kern. *Phys. Rev. B*, **72** (5), 054446 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.054446
- [22] H. Oesterreicher, F.T. Parker, M. Misroch. *Phys. Rev. B*, **18** (1), 480 (1978). DOI: 10.1103/PhysRevB.18.480
- [23] K.-D. Durst, H. Kronmüller, F.T. Parker, H. Oesterreicher. *Phys. Status Solidi A*, **95** (1), 213 (1986). DOI: 10.1002/pssa.2210950127
- [24] R. Kütterer, H.-R. Hilzinger, H. Kronmüller. *J. Magn. Magn. Mater.*, **4** (1-4), 1 (1977). DOI: 10.1016/0304-8853(77)90004-X
- [25] D. Pajić, K. Zadro, R. Ristić, I. Živković, Ž. Skoko, E. Babić. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19** (29), 296207 (2007). DOI: 10.1088/0953-8984/19/29/296207



- [26] T.E. Torres, E. Lima, A. Mayoral, A. Ibarra, C. Marquina, M.R. Ibarra, G.F. Goya, J. Appl. Phys., **118** (18), 183902 (2015). DOI: 10.1063/1.4935146
- [27] A. Moskvina. Magnetochem., **7** (8), 111 (2021). DOI: 10.3390/magnetochemistry7080111
- [28] J.B. Yang, W.B. Yelon, W.J. James, Z. Chu, M. Kornecki, Y.X. Xie, X.D. Zhou, H.U. Anderson, A.G. Joshi, S.K. Malik. Phys. Rev. B, **66** (18), 184415 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.184415
- [29] Е.А. Туров. ЖЭТФ, **36** (4), 1254 (1959). [E.A. Turov. Sov. Phys. JETP, **36** (9), 890 (1959). [http://www.jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e\\_009\\_04\\_0890.pdf](http://www.jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e_009_04_0890.pdf)]
- [30] S. Cao, X. Zhang, T.R. Paudel, K. Sinha, X. Wang, X. Jiang, W. Wang, S. Brutsche, J. Wang, P.J. Ryan, J.-W. Kim, X. Cheng, E.Y. Tsybal, P.A. Dowben, X. Xu. J. Condens. Matter Phys., **28** (15), 156001 (2016). DOI: 10.1088/0953-8984/28/15/156001
- [31] G.M. Cole, B.B. Garrett. Inorg. Chem., **9** (8), 1898 (1970). DOI: 10.1021/ic50090a020
- [32] R. Al-Mobarak, K.D. Warren. Chem. Phys. Lett., **21** (3), 513 (1973). DOI: 10.1016/0009-2614(73)80296-9
- [33] С. Крупичка. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов* (Мир, М., 1976) [пер. с нем.: S. Kurička. *Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide* (Springer, Wiesbaden, 1973), DOI: 10.1007/978-3-322-83522-2]