

## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

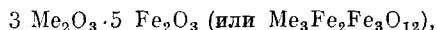
## ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

## НОВЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ — ФЕРРИТЫ-ГРАНАТЫ

В последние полтора-два года проявляется большой интерес к изучению нового класса ферритов, имеющих так называемую структуру граната. Это вызвано тем, что ферриты-гранаты обнаруживают эффективные свойства для их использования в технике сверхвысоких частот. Главным их преимуществом по сравнению с ферритами со шпинельной структурой является чрезвычайно узкая линия ферромагнитного резонансного поглощения. Кристаллы некоторых ферритов-гранатов дают линию поглощения в несколько эрстед<sup>1, 2</sup>, тогда как кристаллы ферритов-шпинелей имеют ширину нескольких десятков эрстед.

Помимо практической стороны, изучение ферритов-гранатов представляет большой интерес для теории магнетизма и кристаллохимии, поскольку их структура полностью отлична от структуры привычных нам ферритов-шпинелей. Знание их ферромагнитных свойств дает дополнительные сведения о природе самопроизвольной намагниченности и ее связи со структурой вещества.

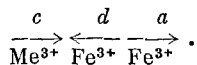
Ферромагнитные свойства ферритов-гранатов были открыты совсем недавно, в 1956 г., французскими учеными Берто и Форра<sup>3</sup> и Потене<sup>4</sup> и независимо от них несколько позже, в 1957 г., американцами Геллер и Гиллео<sup>5</sup>. Ферриты-гранаты имеют формулу



где Me—один из редкоземельных элементов, а также иттрий.

Приготовление подобного рода соединений проводится по обычной керамической технологии из окисей железа и окисей редкоземельных элементов. Выращивание кристаллов производится из расплава медленным охлаждением от 1325°С до ~900°С, растворителем является окись свинца<sup>6</sup>. Кристаллическая решетка феррита-граната кубическая; она содержит очень большое количество ионов, находящихся в различных кристаллографических положениях. Ввиду сложности расположения анионов и катионов в ней ее почти невозможно изобразить. Катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Me}^{3+}$  занимают пустоты между ионами кислорода, при этом могут быть 4-кратные места—24 *d* (тетраэдрические пустоты), 6-кратные—16 *a* (октаэдрические пустоты) и 8-кратные—24 *c*. В местах *d* и *a* располагаются ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , а в *c*—ионы  $\text{Me}^{3+}$ .

Для объяснения магнитных свойств ферритов-гранатов Неель<sup>7</sup> предложил рассматривать решетку этих веществ как состоящую из трех подрешеток (в отличие от шпинелей, в которых, как известно, рассматриваются две подрешетки, при этом октаэдрических мест больше, чем тетраэдрических). В двух из них (*a* и *d*) расположены ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , при этом тетраэдрических мест больше, чем октаэдрических. В третьей подрешетке (*c*) расположены ионы  $\text{Me}^{3+}$ . Согласно Неелю, между первыми двумя подрешетками, *a* и *d*, имеет место сильное отрицательное взаимодействие, в результате чего возникает результирующая намагниченность *J* (за счет излишков «тетраэдрических» магнитных «моментов»). Ионы  $\text{Me}^{3+}$  намагничиваются слабым полем от подрешеток *d* и *a*, в результате чего моменты в местах *c* направлены противоположно намагниченности в подрешетке *d*. Схематически расположение намагниченностей подрешеток можно изобразить следующим образом:



Эта схема дает возможность вычислять магнитные моменты ферритов-гранатов (на моль) при 0°К. Так для случая граната гадолиния— $3\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  имеем (принимая во внимание, что  $M_c = 7\mu_B$  и  $M_d = M_a = 5\mu_B$ ):

$$6M_c - (6M_d - 4M_a) = 6 \times 7\mu_B - (6 \times 5\mu_B - 4 \times 5\mu_B) = 32\mu_B.$$

Опыт дает  $-30\mu_B$ . В случае граната иттрия, поскольку Y немагнитен, имеем:  $6M_d - 4M_a = 10\mu_B$ , что также согласуется с опытом. Таким образом, анализ величин магнитных моментов в ферритах-гранатах подтверждает гипотезу «трех подрешеток» Нееля. В последнее время эта гипотеза была подтверждена опытами по дифракции нейтронов<sup>8</sup>.

Итак, в случае гранатов-ферритов мы встречаемся с новым видом некомпенсированного антиферромагнетизма, возникающего за счет неэквивалентности трех магнитных подрешеток. В настоящее время о магнитных свойствах гранатов-ферритов известны следующие данные. Изучена температурная зависимость самопроизвольной намагниченности в интервале от 2,2 до 750°K методом выталкивания из поля следующих ферритов-гранатов:  $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ , где  $Me = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu, Y, Sm, Eu, Y$ . У большинства ферритов зависимость намагниченности от поля подчиняется следующему соотношению:

$$\sigma_H = \sigma_s + \chi H,$$

Рис. 1. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности  $\sigma_s$  (в  $\mu_B$  на моль) для ферритов-гранатов.

где  $\sigma_s$  — самопроизвольная намагниченность, а  $\chi$  — восприимчивость в сильных полях, не зависящая от поля. Самопроизвольная намагниченность  $\sigma_s$  находилась экстраполяцией прямолинейной части кривой в сильных полях к нулевому полю.

На рис. 1 и 2 приведены кривые температурной зависимости самопроизвольной намагниченности (в  $\mu_B$  на моль) для всех исследованных ферритов-гранатов. На этих рисунках следует отметить две характерные особенности:

1. У большинства ферритов-гранатов наблюдаются точки компенсации (за исключением ферритов Y, Lu, Sm и Eu), в которых намагниченности подрешеток компенсируются.

2. Удивительным и интересным фактом является то, что все эти вещества имеют примерно одни и те же точки Кюри (в противоположность этому магнитные моменты при 0°K на моль меняются в сравнительно широких пределах). Одинаковость точек Кюри необходимо объяснить тем, что ионы  $Me^{3+}$  мало проявляют себя в ферромагнетизме; взаимодействие решетки с d и a мало, поэтому здесь величина точки Кюри в основном определяется величиной взаимодействия между железными ионами (число которых во всех ферритах-гранатах остается примерно одинаковым).

В зарубежной литературе, в последнее время<sup>9-11</sup> появляется довольно много работ по исследованию замещения в стехиометрическом феррите-гранате  $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$  ионов железа другими ионами.

Такого рода замещения преследуют две цели: 1) изыскание ферритов-гранатов с новыми магнитными свойствами; 2) выявление роли подрешеток в ферритмагнетизме, что возможно сделать, если в решетках менять число магнитных ионов путем введения в них немагнитных или магнитных ионов.

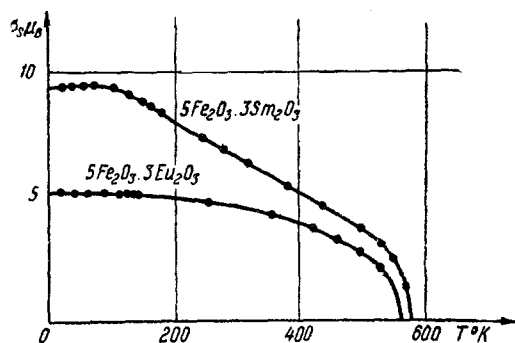
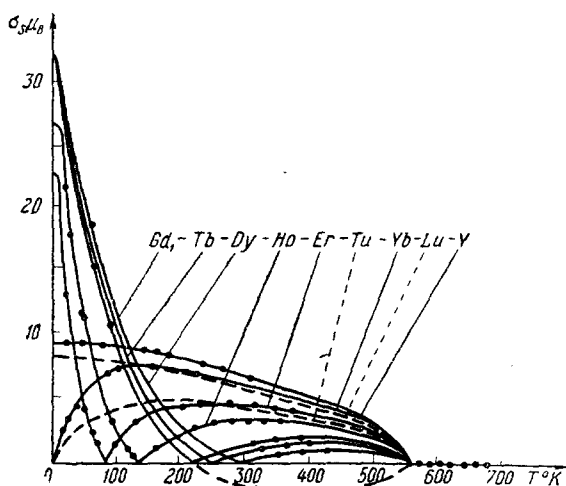


Рис. 2. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности  $\sigma_s$  (в  $\mu_B$  на моль) для ферритов-гранатов самария и европия.

Следует также отметить, что такого рода опыты представляют интерес и для кристаллохимии. Если в подрешетки вводятся ионы с различными электронной конфигурацией и атомным радиусом, то эти ионы будут предпочитать 4, 6, или 8-кратные места, и, следовательно, тем самым можно изменять расположение атомов в структуре граната и изучать их роль в намагничивании. Больше всего было произведено опытов по замещению железа в иттриевом феррите-гранате ионами:  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $In^{3+}$ . Введение ионов  $Al^{3+}$  и  $Ga^{3+}$  уменьшает магнитные моменты ферритов-гранатов (см. рис. 3 и 4 и таблицу). Это необходимо объяснить тем, что  $Al^{3+}$  и  $Ga^{3+}$  размещаются в тетраэдрических местах (в подрешетке  $d$ ), в результате чего и уменьшается результирующий магнитный момент.  $Al^{3+}$  и  $Ga^{3+}$  имеют меньшие ионные радиусы, чем  $Fe^{3+}$ , поэтому они имеют склонность к тетраэдрическим положениям.  $Sc^{3+}$  и  $In^{3+}$ , имеющие большие радиусы, чем  $Fe^{3+}$ , предпочтительно занимают октаэдрические положения, поэтому магнитный момент ферритов растет (см. таблицу). Ион  $Cr^{3+}$ , хотя и меньше  $Fe^{3+}$ , занимает тем не менее октаэдрические положения, возможно, в силу особой его электронной конфигурации. Это приводит в некотором интервале концентраций  $Cr^{3+}$  к увеличению магнитного момента.

Таким образом, из опытов по замещению вытекает, что момент феррита-граната можно увеличить, если заместить ион железа в подрешетке  $a$  каким-либо немагнитным ионом, и уменьшить, если ион железа в подрешетке  $d$  заменить на немагнитный ион.

Магнитный момент  $\mu_B$ , температура Кюри  $\theta$  для  $3Y_2O_3 \cdot xMe_2O_3(5-x)Fe_2O_3$

$xMe_2O_3$	$\mu_B, \mu_B$ наблюд.	$\theta, ^\circ K$ наблюд.
0	9,92	545
0,25 $Ga_2O_3$	7,95	519
0,75 $Ga_2O_3$	4,35	460
0,34 $Al_2O_3$	7,00	497
1,00 $Al_2O_3$	3,25	415
0,25 $Sc_2O_3$	11,97	500
0,75 $Sc_2O_3$	14,4	365
0,50 $In_2O_3$	13,8	444
0,25 $Cr_2O_3$	10,95	515

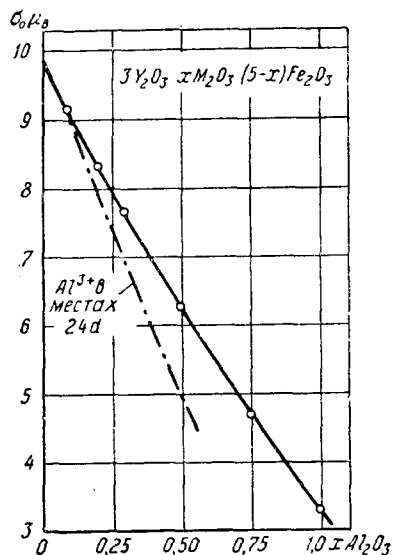


Рис. 3. Зависимость самопроизвольной намагниченности  $\sigma_0$  (в  $\mu_B$  на моль) от содержания замещающего иона  $Al^{3+}$ .

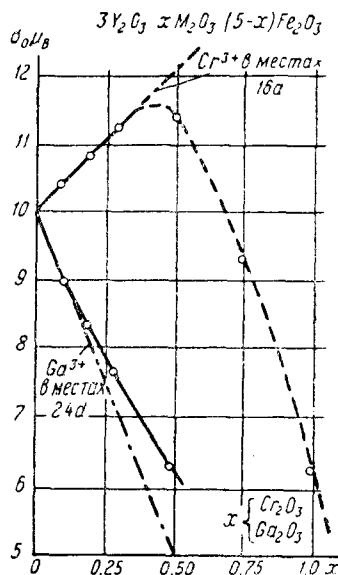


Рис. 4. Зависимость самопроизвольной намагниченности  $\sigma_0$  (в  $\mu_B$  на моль) от содержания замещающего иона  $Cr^{3+}$  и  $Ga^{3+}$ .

Следует отметить, что во всех случаях замещения железа другим ионом величина температуры Кюри феррита-граната уменьшается. Это является следствием того, что число магнитных взаимодействий  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$  на магнитный ион в феррите-гранате уменьшается. Резюмируя все сказанное о магнитных свойствах ферритов-гранатов,

следует указать, что мы еще располагаем скудными данными о магнитных свойствах этих интересных материалов. До сих пор ничего неизвестно о гистерезисных, магнито-стрикционных, электрических и др. свойствах ферритов-гранатов. Между тем эти данные необходимы для понимания природы их самопроизвольной намагниченности.

*К. П. Белов и М. А. Зайцева*

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Dillon, Phys. Rev. **105**, № 2, 759 (1957); B. A. Calhoun, J. Overmeyer a. W. V. Smith, Phys. Rev. **107**, № 4, 993 (1957).
  2. J. Paulevé, Compt. rend. **244**, № 14, 1908 (1957); **245**, № 19, 1604 (1957).
  3. F. Bertaut, F. Forrat, Compt. rend. **242**, 382 (1956).
  4. R. Pauthenet, Compt. rend. **242**, 1859 (1956); Aléonard, Barbiera. Pauthenet, Compt. rend. **242**, 2531 (1956); R. Pauthenet, Compt. rend. **243**, 1499; 1737 (1956); Л. Неель, Ф. Берто, Ф. Форра, Р. Потене, Изв. АН СССР **21**, № 6, сер. физ., 904 (1957).
  5. S. Geller a. M. A. Gilleo, Acta Cryst. **10**, ч. 3, 239 (1957).
  6. J. W. Nielsen, J. Appl. Phys. **29**, № 3, 390 (1958).
  7. L. Néel, Compt. rend. **239**, 8 (1954).
  8. A. Harpin et P. Mériel, J. phys. et-radium **18**, № 6, 32 s. (1957).
  9. G. Villers et J. Loriers, Compt. rend. **245**, № 23, 2033 (1957).
  10. R. Pauthenet, J. Appl. Phys. **29**, № 3, 253 (1958).
  11. M. A. Gilleo a. S. Geller, J. Appl. Phys. **29**, № 3, 380 (1958).
-