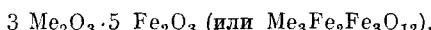


УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ**НОВЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ — ФЕРРИТЫ-ГРАНАТЫ**

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^{1, 2}, 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.

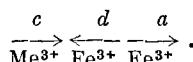
Ферромагнитные свойства ферритов-гранатов были открыты совсем недавно, в 1956 г., французскими учеными Берто и Форра³ и Потене⁴ и независимо от них несколько позже, в 1957 г., американцами Геллер и Гиллео⁵. Ферриты-гранаты имеют формулу



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 свинца⁶. 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 Fe³⁺ и Me³⁺ 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 Fe³⁺, а в c — ионы Me³⁺.

Для объяснения магнитных свойств ферритов-гранатов Неель⁷ 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 Fe³⁺, при этом тетраэдрических мест больше, чем октаэдрических. В третьей подрешетке (c) расположены ионы Me³⁺. Согласно Неслю, 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 Me³⁺ намагничиваются слабым полем от подрешеток d и a, в результате чего моменты в местах c направлены противоположно намагниченности в подрешетке d. Схематическое расположение намагниченностей подрешеток можно изобразить следующим образом:



Эта схема дает возможность вычислять магнитные моменты ферритов-гранатов (на моль) при 0° К. Так для случая гадолиния — 3Gd₂O₃ · 5Fe₂O₃ имеем (принимая во внимание, что M_c = 7μ_B и M_d = M_a = 5μ_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 нейтронов⁸.

Итак, в случае гранатовых ферритов мы встречаемся с новым видом нескомпенсированного 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° К методом выталкивания из поля следующих ферритов-гранатов: $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, где $Me = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sm, Eu, Y$. У большинства ферритов зависимость намагниченности от поля подчиняется

следующему соотношению:

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

Рис. 1. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности σ_s (в μ_B на моль) для ферритов-гранатов.

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

На рис. 1 и 2 приведены кривые температурной зависимости самопроизвольной намагниченности (в μ_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° К на моль меняются в сравнительно широких пределах). Однаковою 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 время⁹⁻¹¹ 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 ферримагнетизме, что возможно сделать, если в решетках менять число магнитных ионов путем введения в них немагнитных или магнитных ионов.

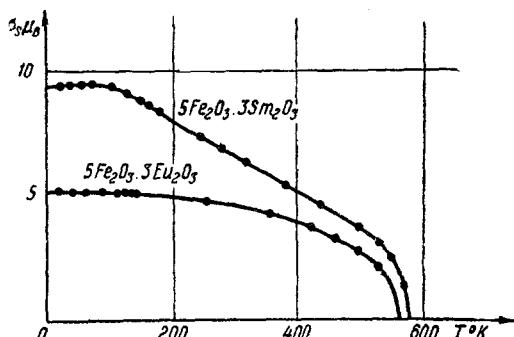
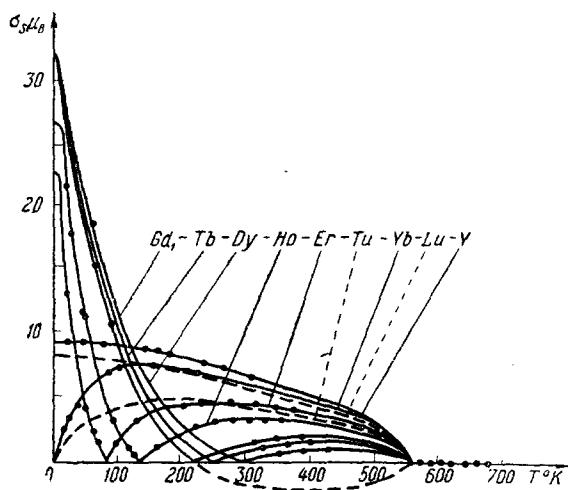


Рис. 2. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности σ_s (в μ_B на моль) для ферритов-гранатов самария и евровия.

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 предпочтительно занимать 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 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.

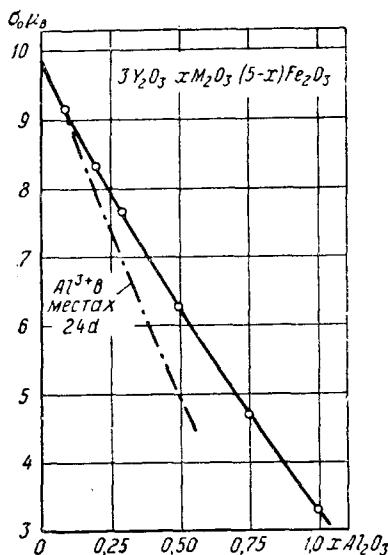


Рис. 3. Зависимость самопроизвольной намагниченности σ_0 (в μ_B на моль) от содержания замещающего иона Al^{3+} .

Магнитный момент μ_B , температура Кюри θ
для $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot x\text{M}_2\text{O}_3 \cdot (5-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$

$x\text{M}_2\text{O}_3$	μ_B , наблюд.	θ , °К 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

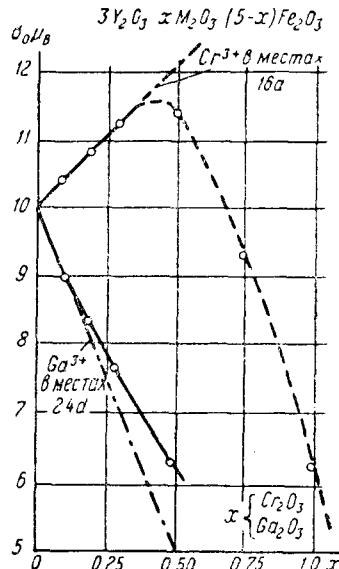


Рис. 4. Зависимость самопроизвольной намагниченности σ_0 (в μ_B на моль) от содержания замещающих ионов Cr^{3+} и Ga^{3+} .

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

следует указать, что мы еще располагаем скучными данными о магнитных свойствах этих интересных материалов. До сих пор ничего неизвестно о гистерезисных, магнитострикционных, 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. Rauthenet, Compt. rend. **242**, 1859 (1956); Aléonard, Barbier a. Rauthenet, Compt. rend. **242**, 2531 (1956); R. Rauthenet, Compt. rend. **243**, 1499; 1737 (1956); Л. Неэль, Ф. Берто, Ф. Форра, Р. Нотене, 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. Hargin et P. Mériegé, J. phys. et-radium **18**, № 6, 32 s. (1957).
9. G. Villiers et J. Loriers, Compt. rend. **245**, № 23, 2033 (1957).
10. R. Rauthenet, J. Appl. Phys. **29**, № 3, 253 (1958).
11. M. A. Gilleo a. S. Geller, J. Appl. Phys. **29**, № 3, 380 (1958).