

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P14-85-726

А.М.Балагуров, А.И.Бескровный, Н.Попа,  
Р.А.Садыков\*

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ  $\text{Ba}(\text{TiCo})_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$

Направлено на VIII Собрание по использованию  
нейтронов в физике твердого тела  
/Рига, 1985/

\* Институт физики высоких давлений АН СССР, г.Троицк

1985

## ВВЕДЕНИЕ

Соединение  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  является гексагональным ферритом типа M, в котором магнитные моменты ионов  $\text{Fe}^{3+}$  направлены вдоль оси  $\vec{c}$  элементарной ячейки при всех температурах, меньших  $730 \text{ K}^{1/}$ . Магнитное упорядочение в этой структуре осуществляется по механизму косвенного обменного взаимодействия /сверхобмена/ в соответствии со схемой Гортера<sup>2/</sup>. Известно, что сильное влияние на магнитную структуру подобных соединений оказывает замещение железа на немагнитные или слабомагнитные атомы. В частности, в работе<sup>3/</sup> /см. также<sup>1/</sup>/ приведены данные о резком падении намагниченности насыщения в ряду соединений  $\text{Ba}(\text{TiCo})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  с увеличением  $x$ . Как показано в нейтронографической работе<sup>4/</sup>, в этой системе соединений при  $x \geq 1,2$  наблюдается целый ряд концентрационных и температурных магнитных фазовых переходов, в том числе переходы с появлением геликоидального и коллинеарного антиферромагнитного упорядочения. Там же получены указания на то, что образующаяся при  $x > 1,2$  новая магнитная структура является существенно неоднородной и состоит из набора областей с характерными размерами  $\approx 300 \text{ \AA}$  и отличающимися периодами спирали.

В настоящей работе сообщаются результаты нейтронографического исследования соединения  $\text{Ba}(\text{TiCo})_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$  /далее  $\text{Ba}(\text{TiCo})_2 \text{ M}/$ , предпринятого с целью уточнения его магнитной структуры в температурном интервале  $4,2 \leq T \leq 290 \text{ K}$ . Эксперименты были выполнены на импульсном источнике нейтронов ИБР-2, на дифрактометре ДН-2, предназначенном для исследования структур с большими периодами повторяемости. Высокая интенсивность нейтронного пучка, вплоть до  $\lambda = 10 \text{ \AA}$ , малый фон и хорошая разрешающая способность в области больших межплоскостных расстояний позволили уверенно зафиксировать детали дифракционных спектров, с трудом наблюдаемые на обычных дифрактометрах. В частности, были надежно измерены положения, интенсивности и ширины  $^{110}$ -го сателлита и сателлитов, сопровождающих пики с малыми индексами Миллера.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Подробное описание дифрактометра ДН-2 содержится в работе<sup>5/</sup>. Эксперименты проводились в варианте с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором, который охватывал угол около  $10^\circ$  в плоскости рассеяния и имел угловое разрешение  $\approx 0,5^\circ$ . Диф-

рационные спектры измерялись при нескольких углах рассеяния от  $10^\circ$  до  $150^\circ$ , и в рабочем интервале длин волн  $1 \div 10 \text{ \AA}$  регистрировались сразу все порядки отражения с  $d_{hkl}$  в диапазонах  $0,6 \div 6 \text{ \AA}$  и  $6 \div 60 \text{ \AA}$  при больших и малых углах соответственно. Образец представлял собой монокристалл высокой степени совершенства с характерными размерами  $3 \times 3 \times 2 \text{ мм}^3$ . Он помещался в криостат, позволявший поддерживать температуру в интервале  $4,2 \div 290 \text{ К}$  с точностью  $\approx 0,1 \text{ К}$ . В этом температурном интервале была измерена серия двумерных нейтронограмм по направлениям  $(00l)$ ,  $(h00)$  и  $(hho)$  обратной решетки. При съемке направлений  $(h00)$  и  $(hho)$ , кроме того, проводилось сканирование кристаллом в диапазоне  $\pm 7^\circ$  в плоскости, содержащей направление  $(00l)$ .

Обработка измеренных спектров заключалась в построении соответствующих двумерных сечений обратного пространства кристалла и в определении интенсивности, положения и ширины дифракционных пиков, которые вычислялись после перекодирования двумерного массива интенсивностей  $I(\lambda, \theta)$  в одномерный массив  $I(d)$ , где  $\lambda$ ,  $\theta$  и  $d$  - длина волны, угол Брэгга и межплоскостное расстояние, связанные законом Брэгга.

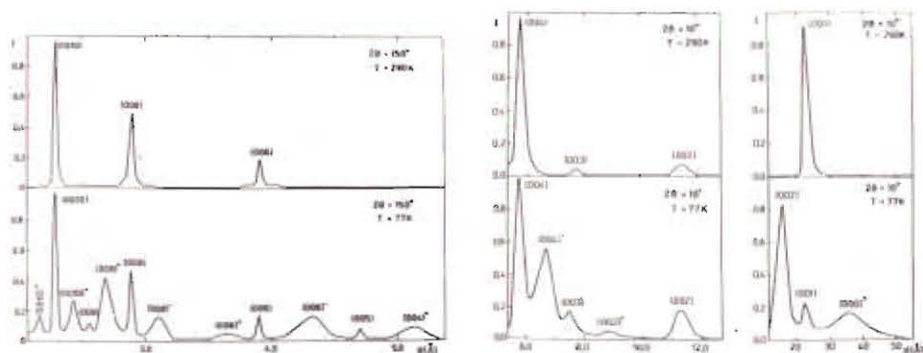


Рис.1. Дифракционный спектр от плоскости  $(00l)$ : а/ для  $\theta = 75^\circ$ , б/ для  $\theta = 5^\circ$ .

Характерные дифракционные спектры от плоскости  $(00l)$ , измеренные при температурах 290 и 77 К, приведены в  $d$ -шкале на рис.1а,б /спектры нормированы на  $\Phi_0 \lambda^4$ , где  $\Phi_0$  - спектр падающих на образец нейтронов/. На рис.2 и 3 показаны двумерные распределения интенсивности вблизи узлов  $/008/$  и  $/110/$  обратной решетки при  $T = 77 \text{ К}$ .

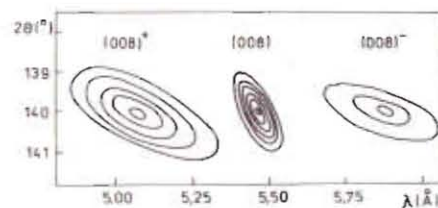


Рис.2. Распределение интенсивности в узле  $/008/$  обратной решетки.

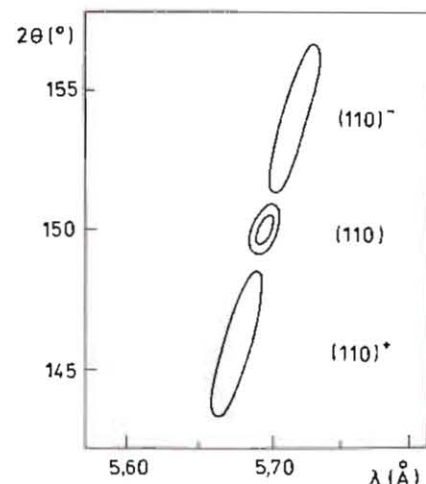


Рис.3. Распределение интенсивности в узле  $/110/$  обратной решетки.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ

Атомная структура кристаллов  $\text{Ba}(\text{TiCo})_2\text{M}$  имеет гексагональную элементарную ячейку с размерами  $a = 5,88 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,2 \text{ \AA}$ . Она принадлежит пространственной группе  $R6_3/mmc$ , и при отсутствии магнитного упорядочения в направлении  $(00l)$  должны наблюдаться только четные с  $l = 2n$  порядки отражения от базисной плоскости. Однако уже при  $T = 290 \text{ К}$  четко видны как порядки с  $l = 2n + 1$ , так и спутничные пики, сопровождающие четные порядки отражения. При понижении температуры сильно увеличивается интенсивность пиков с  $l = 2n + 1$  и спутников, имеющий магнитный вклад в пики с  $l = 2n$  уменьшается и, кроме того, существенно увеличивается расстояние от спутников до основных отражений /рис.4/. Еще одной характерной особенностью измеренных спектров является малая, практически полностью определяемая функцией разрешения дифрактометра, ширина основных /четных и нечетных/ дифракционных пиков и очень большая ширина спутничных пиков в направлении  $\hat{c}^*$ .

Анализ расположения наблюдаемых спутников относительно узлов обратной решетки /см. рис.2 и 3/ позволяет сделать однозначный вывод о том, что в  $\text{Ba}(\text{TiCo})_2\text{M}$  во всем исследованном интервале температур осуществляется геликоидальное упорядочение спинов по типу простой спирали SS с вектором спирали, параллельным оси  $\hat{c}^*$  элементарной ячейки. В этом случае вектор в обратном пространстве, определяющий положение спутников, есть  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \tau$ , где  $\mathbf{H}_0$  - вектор основного узла обратной решетки,  $\tau$  - вектор спирали. Для направления  $(00l)$   $\mathbf{H}_0$  и  $\tau$  параллельны/

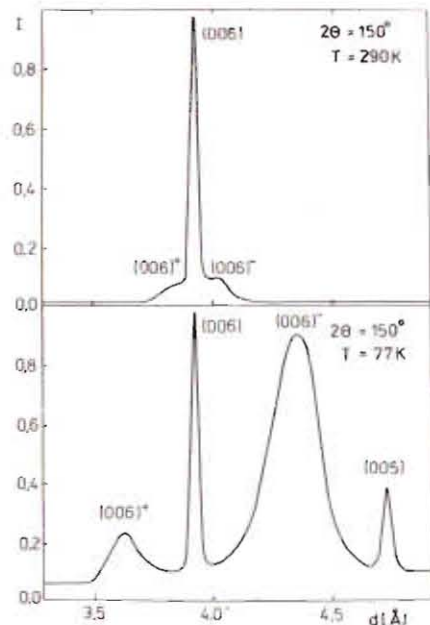


Рис.4. Температурная зависимость положения сателлитов /006/.

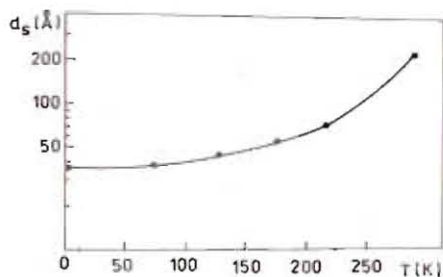


Рис.5. Зависимость периода спирали  $d_s$  от температуры.

период спирали определяется из соотношения  $d_s = d \cdot d_0 / |d - d_0|$ , где  $d = |\dot{H}|^{-1}$ ,  $d_0 = |\dot{H}_0|^{-1}$  - положения основного и сателлитного пиков в  $d$ -шкале. Измеренная зависимость  $d_s$  от температуры показана на рис.5. Видно, что период спирали непрерывно изменяется, приближаясь к  $d_s = 36 \text{ \AA}$  при  $T \rightarrow 0$ , и, следовательно, периоды спирали и атомной структуры несоизмеримы во всем исследованном интервале температур.

Большой интерес представляет вопрос о ширине сателлитных пиков. Возможными причинами уширения сателлитов по сравнению с основными пиками могут быть большая дисперсия периода спирали и малый размер кристаллических блоков, в которых имеет место геликоидальное упорядочение магнитных моментов /малая длина когерентности спирали/. В общем случае дисперсия дифракционного пика сателлита в  $d$ -шкале определяется формулой

$$\sigma_d^2 = (R^2(d) + \sigma_r^2 / r^2) \cdot d^2 + d^4 / D_{\parallel}^2 + d^4 \operatorname{ctg}^2 \theta / 4D_{\perp}^2,$$

где  $R(d)$  - вклад конечной разрешающей способности дифрактометра,  $\sigma_r^2 / r^2$  - относительная дисперсия периода спирали,  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  - средние размеры когерентных областей в параллельном и перпендикулярном к вектору рассеяния направлениях. Анализ экспериментальных зависимостей  $(\sigma')^2 = \sigma_d^2 / d^2 = R^2(d) / \text{рис.6/}$  показывает, что наблюдаемая ширина сателлитных пиков полностью обусловлена

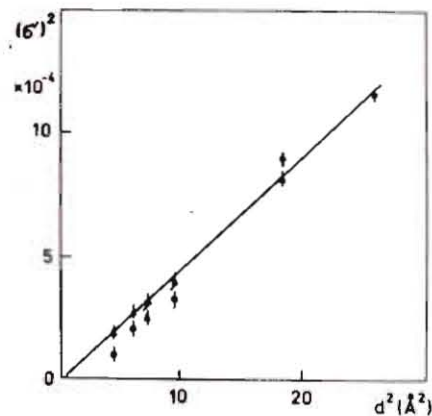


Рис.6. Относительная дисперсия ширины сателлитных пиков для двух углов дифракции /● -  $\theta = 30^\circ$ , ▲ -  $\theta = 75^\circ$ /.

конечностью размеров блоков вдоль вектора спирали /т.к.  $(\sigma')^2 \rightarrow 0$  при  $d \rightarrow 0$  / и не зависит от  $\theta$ . Размер блоков /длина когерентной области/ зависит от температуры и при  $T = 77 \text{ K}$  составляет около 150  $\text{\AA}$ . Вклад в полную дисперсию сателлитных пиков от разброса периодов спирали и от конечных

размеров блоков перпендикулярно оси  $c^*$  не превышает экспериментальных ошибок, т.е.  $\sigma_r / \sigma < 7 \cdot 10^{-3}$ ,  $D_{\perp} \geq 500 \text{ \AA}$ .

Малая ширина магнитных пиков с  $l = 2n + 1$  /рис.4/ означает, что указанные структуры строго периодичны в областях кристалла, размер которых вдоль направления  $c^*$  существенно превышает размер блоков с геликоидальным упорядочением моментов. Возможным объяснением этого факта является предположение о том, что геликоидальная и коллинеарная структуры образуются разными ионами железа, находящимися в неэквивалентных кристаллографических позициях. Известно<sup>17</sup>, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают в структуре  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  позиции трех типов: октаэдрические, тетраэдрические и позиции с пятикратной координацией атомов кислорода. Причем при замещении  $\text{Fe}^{3+}$  на  $(\text{Ti}^{4+} + \text{Co}^{2+})$ , начиная с концентраций  $x > 1,2$ , предпочтительно заселяется пятикратная позиция. Известно также<sup>14</sup>, что при  $x > 3$  во всем температурном интервале существования магнитного упорядочения в  $\text{Ba}(\text{TiCo})_x\text{M}$  кристалл является коллинеарным антиферромагнетиком. По-видимому, неоднородность замещения ионов железа на Ti и Co при малых  $x$  и приводит к появлению блочной геликоидальной структуры.

Обращает на себя внимание /рис.1/ уже наблюдавшееся ранее<sup>16</sup> в изоморфной структуре  $\text{BaSc}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  неравенство интенсивностей сателлитов с векторами  $\pm l$ . Предложенное в<sup>16</sup> объяснение этого факта суперпозицией сателлитов ферро- и антиферромагнитных рефлексов, возникающей при делении элементарной ячейки на два магнитоидентичных блока, в нашем случае не может быть справедливым из-за отмеченной выше несоизмеримости геликоидальной и атомной структур. По-видимому, именно несоизмеримость периодов спирали и атомной структуры в сочетании с малой длиной когерентности спиралей приводит к неравенству интенсивностей сателлитов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное нейтронографическое исследование соединения  $\text{Ba}(\text{TiCo})_2\text{M}$  выявило сложный характер существующего в нем магнитного упорядочения. В температурном интервале 4,2-290 К наблюдается геликоидальная структура типа SS с вектором спирали, параллельным оси  $\delta$  кристалла, с ней сосуществует коллинеарная антиферромагнитная структура. Геликоидальная структура имеет блочный характер, длина когерентности спирали вдоль  $\delta$  составляет  $\approx 150$  Å при  $T = 77$  К и незначительно увеличивается при  $T = 290$  К. Период спирали несоизмерим с атомным периодом во всем интервале температур. Антиферромагнитное упорядочение осуществляется в значительно больших по размеру областях кристалла. Такой характер магнитной структуры  $\text{Ba}(\text{TiCo})_2\text{M}$ , по-видимому, связан с возникающей при малых концентрациях (Ti+Co) неоднородностью замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в неэквивалентных кристаллографических позициях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. ИЛ, М., 1962.
2. Gorter E.W. Proc. IEEE, 1957, Suppl.5, 104B, p.252.
3. Casimir H.V.G. et al. J.Phys.Rad., 1959, 20, p.360.
4. Садыков Р.А., Алешко-Ажевский О.П., Артемьев Н.А. ФТТ, 1981, 23, с.1865.
5. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984.
6. Алешко-Ожевский О.П., Ямзин И.И. ЖЭТФ, 1969, 56, с.1217.

Рукопись поступила в издательский отдел  
9 октября 1985 года.

## ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Принимается подписка на препринты и сообщения Объединенного института ядерных исследований.

Установлена следующая стоимость подписки на 12 месяцев на издания ОИЯИ, включая пересылку, по отдельным тематическим категориям:

ИНДЕКС	ТЕМАТИКА	Цена подписки на год
1.	Экспериментальная физика высоких энергий	10 р. 80 коп.
2.	Теоретическая физика высоких энергий	17 р. 80 коп.
3.	Экспериментальная нейтронная физика	4 р. 80 коп.
4.	Теоретическая физика низких энергий	8 р. 80 коп.
5.	Математика	4 р. 80 коп.
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия	4 р. 80 коп.
7.	Физика тяжелых ионов	2 р. 85 коп.
8.	Криогеника	2 р. 85 коп.
9.	Ускорители	7 р. 80 коп.
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных	7 р. 80 коп.
11.	Вычислительная математика и техника	6 р. 80 коп.
12.	Химия	1 р. 70 коп.
13.	Техника физического эксперимента	8 р. 80 коп.
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами	1 р. 70 коп.
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях	1 р. 50 коп.
16.	Дозиметрия и физика защиты	1 р. 90 коп.
17.	Теория конденсированного состояния	6 р. 80 коп.
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники	2 р. 35 коп.
19.	Биофизика	1 р. 20 коп.

Подписка может быть оформлена с любого месяца текущего года.

По всем вопросам оформления подписки следует обращаться в издательский отдел ОИЯИ по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79.

Балагуров А.М. и др.  
Нейтроннографическое исследование магнитной структуры  $Ba(TiCo)_2Fe_8O_{19}$

P14-85-726

Проведено нейтроннографическое исследование соединения  $Ba(TiCo)_2Fe_8O_{19}$  в диапазоне температур  $4,2 \pm 290$  К. Выявлено сосуществование геликоидальной магнитной структуры типа SS с коллинеарной антиферромагнитной. Геликоидальная структура имеет блочный характер, длина когерентности спирали вдоль оси  $\bar{c}$  кристалла составляет  $\approx 150 \text{ \AA}$  при  $T = 77$  К, период спирали несоизмерим с атомным периодом во всем интервале температур и увеличивается от  $36 \text{ \AA}$  при  $T = 4,2$  К до  $210 \text{ \AA}$  при  $T = 290$  К. Размер областей с антиферромагнитным упорядочением составляет не менее  $500 \text{ \AA}$ . Высказано предположение о том, что характер магнитной структуры  $Ba(TiCo)_2Fe_8O_{19}$  связан с возникающей при малых концентрациях  $(Ti + Co)$  неоднородностью замещения ионов  $Fe^{3+}$  в неэквивалентных кристаллографических позициях.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Balagurov A.M. et al.  
Neutron Diffraction Study of  $Ba(TiCo)_2Fe_8O_{19}$   
Magnetic Structure

P14-85-726

The results of single-crystal neutron diffraction study of  $Ba(TiCo)_2Fe_8O_{19}$  magnetic structure at  $T = 4.2 \pm 290$  K are reported. They show both collinear antiferromagnetic and SS-type helicoidal ordering. The helicoidal structure is formed by clusters, the coherence length along  $c$ -axis being  $150 \text{ \AA}$  at  $T = 77$  K. This structure is incommensurate with the atomic one all over the temperature range, the helix period being  $36 \pm 210 \text{ \AA}$  at  $T = 4.2 \pm 290$  K. An assumption is made that the peculiarity of the the  $Ba(TiCo)_2Fe_8O_{19}$  magnetic structure is connected with the fluctuations of the  $(Ti + Co)$  density in nonequivalent cell positions.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985