

# Mn 离子取代 M 型钡铁氧体的研究\*

傅 华 翟宏如 张毓昌 顾本喜

(南京大学物理系)

李 靖 元

(中国科学院物理研究所)

1985年4月4日收到

## 提 要

本文对 Mn 离子取代 M 型钡铁氧体  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ , 作了较系统的研究. 主要结论如下: (1) 在我们的实验条件下, Mn 的取代量  $x$  可达 4, 其中约有 0.1—0.3 的  $\text{Mn}^{2+}$  存在, 其余 Mn 为三价. (2) Mn 离子主要进入  $12k$  和  $2a$  晶位. (3)  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  的各向异性常数  $\kappa_1$ , 居里温度  $T_c$  和饱和磁化强度  $\sigma_s$ , 均随  $x$  的增加而下降. (4) Mn 引起  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  的非共线自旋结构. (5)  $\text{Mn}^{3+}$  在  $12k$  和  $2a$  晶位中的平均零场劈裂因子  $D^b$  比尖晶石中八面体  $B$  位上的  $\text{Mn}^{3+}$  之  $D^c$  值小近一个数量级.

## 一、引 言

M 型钡铁氧体 (Ba-M) 的各向异性来源于五种晶位中  $\text{Fe}^{3+}$  的单离子各向异性, 其中  $2b$  位对各向异性的贡献最大<sup>[1]</sup>. 离子取代可以改变 Ba-M 的各向异性这方面已有大量的工作<sup>[2,3]</sup>.  $\text{Mn}^{3+}$  在尖晶石中引起较大的各向异性改变, 其在八面体  $B$  位中的单离子各向异性常数  $|\kappa_1|$  比相同晶位中  $\text{Fe}^{3+}$  的  $|\kappa_1|$  大很多<sup>[4,5]</sup>.  $\text{Mn}^{3+}$  在六角晶系中如何表现值得研究. 为此, 我们制备了  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  样品, 进行了较为系统的实验研究, 并用晶场理论对  $\text{Mn}^{3+}$  的各向异性作了理论计算.

## 二、实 验

### 1. 样品制备

采用一般氧化物法, 用分析纯化学试剂按组成  $\text{BaCO}_3 + \left(6 - \frac{x}{2}\right) \text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{MnCO}_3$  ( $x = 0.1 - 5.0$ ) 配料, 球磨压型, 在空气中不同温度下一次烧结六小时, 空气淬火. 用磁分析及 X 射线衍射物相分析决定了样品的最佳烧结温度和最大取代量. 用硫酸亚铁铵容量法<sup>[6]</sup>测定了样品中 Mn 的价态. 实验表明,  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  的最佳烧结温度在  $1250^\circ\text{C}$

\* 中国科学院科学基金资助的课题.

左右,最大取代量为  $x = 4$ .  $x > 4$  的生成物中含有  $MnFe_2O_4$ . 化学分析的结果给出样品中  $Mn^{2+}$  的含量如表 1. 可见每个样品中都存在  $Mn^{2+}$ , Mn 含量较大时,绝大多数 Mn 以三价形式出现,这是符合电荷平衡条件的.

表 1  $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  样品中  $Mn^{2+}$  的含量  $x_0$

$x$	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
$x_0$	0.11	0.12	0.13	0.12	0.12	0.13	0.15	0.24	0.26

## 2. 磁性及 Mössbauer 谱的测量

利用中国科学院物理研究所的提拉法装置测量了 1.5 K 温度下的磁化曲线,运用多

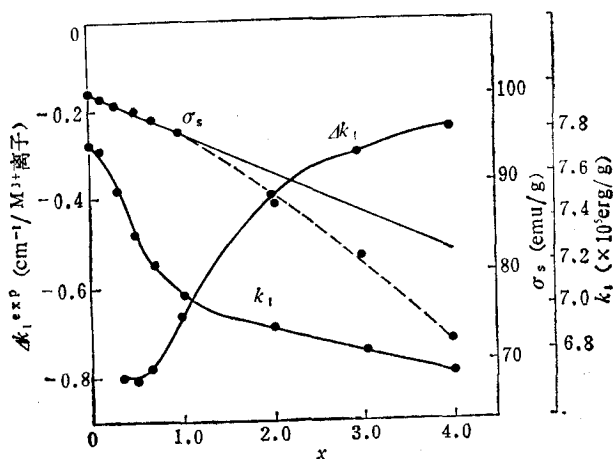


图 1  $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  在 1.5 K 时饱和磁化强度  $\sigma_s$  (---为实验值; —为计算值),各向异性常数  $k_i$  和每个 Mn 对各向异性的贡献  $\Delta k_i^{exp}$  与 Mn 含量  $x$  的关系曲线

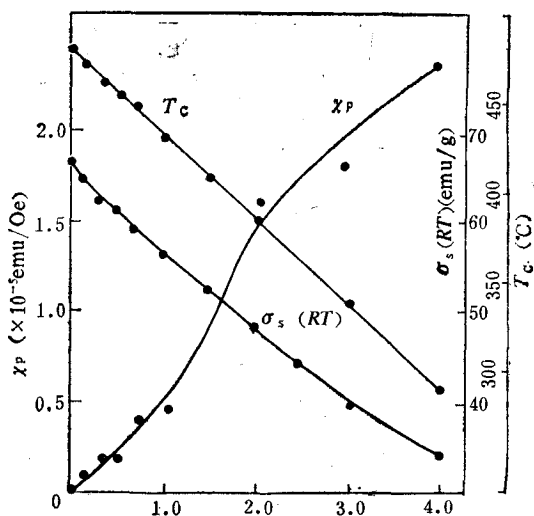


图 2  $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  的室温饱和磁化强度  $\sigma_s(RT)$ , 居里温度  $T_c$  和 1.5 K 时的高场磁化率  $\chi_p$  与 Mn 含量  $x$  的关系曲线

晶样品磁化的趋近饱和定律对此磁化曲线进行拟合,得到了 1.5 K 时的饱和磁化强度  $\sigma_s$ , 各向异性常数  $\kappa_1$  和高场磁化率  $x_p$  与 Mn 含量  $x$  的关系曲线(图 1 和图 2). 用法拉弟磁称测量了粉状样品的居里温度  $T_c$  和室温饱和磁化强度  $\sigma_s(RT)$ , 实验结果见图 2. 用测量多晶磁性材料磁晶各向异性场的“奇点检测法”测量了室温下的各向异性场  $H_A$ , 得到  $H_A$  与 Mn 含量  $x$  的关系曲线见图 3. 图 3 中也给出各向异性常数  $\kappa_1$  与  $x$  的关系曲线. 用等加速 Mössbauer 谱仪测量了室温下样品的透射谱. 图 4 给出  $x = 0; 0.5; 1.5; 4.0$  的 Mössbauer 谱. 图 4 中点子代表实验值, 实线代表拟合的曲线.

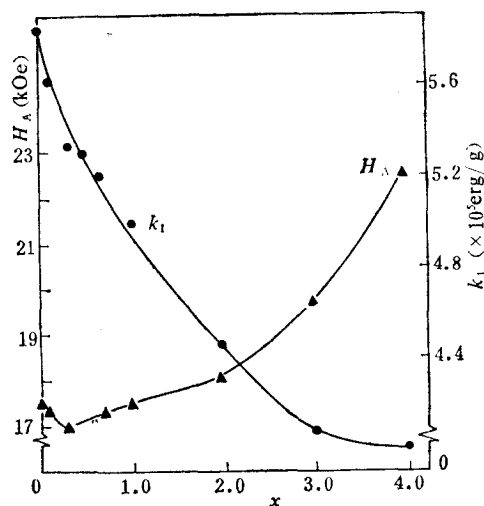


图 3  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  的室温各向异性场  $H_A$  和各向异性常数  $\kappa_1$  与 Mn 含量  $x$  的关系曲线

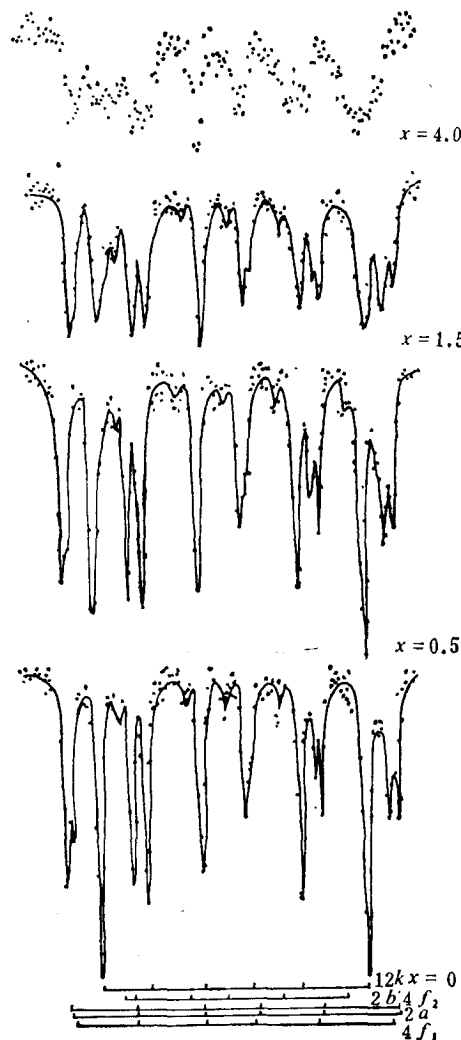


图 4

### 三、实验结果的分析与讨论

#### 1. Mn 离子在不同晶位中的分布

由图 4 可见, 少量 Mn 取代的 Ba-M 的 Mössbauer 谱与纯 Ba-M 的谱形相近, 可以简单地分为五套子谱. 不同内磁场的子谱与结晶学上各种晶位相应, 每套子谱的强度正比于对应晶位上的铁核数目, 因而可以通过各套子谱的强度决定取代的 Mn 离子的分布. 用计算机对所测的 Mössbauer 谱进行拟合, 得到  $\text{Fe}^{3+}$  在五种晶位中的分布曲线如图 5. 可见 Mn 主要进入  $12k$  和  $2a$  这两种八面体晶位. 这与尖晶石中关于  $\text{Mn}^{3+}$  择优占据八面

体位的经验是吻合的,也和 Mahoney 等人研究  $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Zn}_x\text{Ti}_y\text{Mn}_z\text{O}_{19}$  时对  $\text{Mn}^{3+}$  ( $z=0.57$ ) 所占据晶位的分析结论一致<sup>[7]</sup>.  $\text{Mn}^{3+}$  没有占据八面体  $4f_2$ , 因为  $\text{Mn}^{3+}$  的离子倾向性比  $\text{Fe}^{3+}$  更强,处于共面的  $4f_2$  配位时在能量上不利<sup>[8]</sup>. 拟合结果还表明,随着 Mn 含量的增加,  $4f_1$ ,  $4f_2$ ,  $2a$  和  $12k$  的内场在减小.

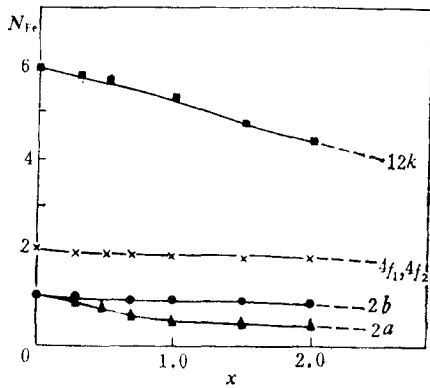


图 5  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  中  $\text{Fe}^{3+}$  在各晶位上的数目  $N$  与 Mn 含量  $x$  的关系曲线

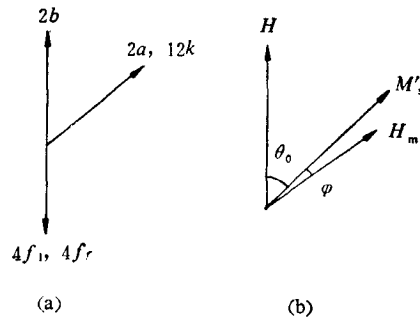


图 6 (a) 为非共线自旋结构示意图;  
(b) 为非共线自旋转动过程示意图

## 2. $\sigma_s-x$ 的解释及非共线自旋结构

利用上面得到的离子分布的结果,可以对 1.5 K 下  $\sigma_s-x$  曲线进行解释.

根据超交换作用的研究,当阳离子的未壳层电子数达到或超过半满时,超交换作用有利于阳离子磁矩的反平行,等效于超交换积分  $J < 0$ , 而未达一半时,  $J$  可能为正可能为负<sup>[9]</sup>.  $\text{Mn}^{3+}$  的外层 d 电子数为 4, 处于 Ba-M 的晶体结构中,与  $\text{Fe}^{3+}$  之间的超交换积分  $J$  的符号难以预先确定.

在纯 Ba-M 中,主要的超交换作用有四种<sup>[10]</sup>:  $12k-4f_2$ ,  $12k-4f_1$ ,  $2b-4f_2$ ,  $2a-4f_1$ . 对于  $\text{Fe}^{3+}$ , 有  $J_{bf_2} = -35.96$ ,  $J_{kf_1} = -19.63$ ,  $J_{af_1} = -18.15$ ,  $J_{kf_2} = -4.08$  (K). 这些晶位的相对位置适于形成较强的超交换作用的条件,即它们与氧离子的距离较小且两者与氧离子连线的夹角大于  $90^\circ$ . 如果忽略 Mn 离子取代后引起的晶格畸变,可认为 Mn 离子进入晶格后也是如此. 当然 Mn 离子间或 Mn 离子与 Fe 离子间的超交换作用强度比 Fe 离子之间的超交换作用强度要低很多<sup>[11]</sup>.

$\text{Mn}^{3+}$  只进入  $12k$  和  $2a$ , 以  $4f_1$  中  $\text{Fe}^{3+}$  自旋方向为参考,记作自旋向下,分别假设  $J_{kf_1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}), J_{af_1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}) > 0$ ;  $J_{kf_1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}), J_{af_1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}) < 0$ ;  $J_{kf_1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}) > 0, J_{af_1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}) < 0$  和  $J_{kf_1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}) < 0, J_{af_1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}) > 0$ , 得到以下四种可能的自旋排列.

- (1)  $J_{kf_1}, J_{af_1} > 0$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  进入  $12k$  和  $2a$  后自旋都向下;
- (2)  $J_{kf_1}, J_{af_1} < 0$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  进入  $12k$  和  $2a$  后自旋都向上.
- (3)  $J_{kf_1} > 0, J_{af_1} < 0$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  进入  $12k$ , 自旋向下;  $\text{Mn}^{3+}$  进入  $2a$ , 自旋向上.
- (4)  $J_{kf_1} < 0, J_{af_1} > 0$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  进入  $12k$ , 自旋向上;  $\text{Mn}^{3+}$  进入  $2a$ , 自旋向下.

根据 Mössbauer 分析中关于 Mn 离子分布的结果可计算上述四种情况所对应的磁矩

值。(1),(3),(4)三种情况下的磁矩计算值都比实验值小。第二种分布,设自旋共线可给出

$$\sigma_{\text{cal}} = 99.80 - (x - x_0) \frac{\mu_B N_0}{M_x} \quad (x > 0.1),$$

其中 99.80 为纯 Ba-M 的测量值,  $x$  为  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  中 Mn 的含量,  $x_0$  为  $\text{Mn}^{2+}$  的含量,  $\mu_B$  为玻尔磁子数,  $N_0$  为阿伏伽德罗常数,  $M_x$  为样品的克分子量。计算结果见图 1 中的实线。  $x < 1.0$  时计算值与实验值符合很好,  $x > 1.0$  的实验值比计算值要低,且随 Mn 含量的增加,它们的差别增大。

$x > 1.0$  后  $\sigma_s$  计算值与实验值偏差的原因可归为非共线自旋结构的出现。  $\text{Mn}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  之间的超交换积分  $J$  比  $\text{Fe}^{3+}$  之间的  $J$  值要小;另一方面,  $\text{Mn}^{3+}$  进入晶格后必然引起晶格的局部畸变,影响一些超交换作用的键长和夹角。某些超交换作用的削弱可能导致非共线自旋结构的出现。

不去仔细区分复杂的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  的自旋排列,简单地作如下模型性估计。假设非共线自旋只发生在  $12k$  和  $2a$  位中,如图 6 所示,  $2b$  箭头方向为宏观  $c$  轴方向,  $\theta_0$  为  $12k$  和  $2a$  中的  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的平均自旋方向与  $c$  轴的夹角,则样品的饱和磁化强度为

$$\sigma_s = -3 \times 5 \frac{\mu_B N_0}{M_x} + [(7-x) \times 5 + 4x] \cos \theta_0 \frac{\mu_B N_0}{M_x}.$$

以  $\sigma_s$  的实验值代入可估计出各样品的  $\theta_0$  (见表 2)。

表 2  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  中非共线自旋间的平均夹角  $\theta_0$

$x$	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
$\theta_0(^{\circ})$	7.5	10.3	12.8	14.9	20.7

非共线自旋结构出现的另一证明是掺 Mn 的 Ba-M 具有较大的低温顺磁磁化率  $\chi_p$  (图 2)。根据霍尔斯坦——普利马科夫的理论,铁磁体在高场下的顺磁磁化率  $\chi_p$  来自于温度影响所致的不平行取向自旋的磁化。在低温高场范围,  $\chi_p$  可表示为

$$\chi_p = \frac{I_0 - I_T}{I_0} \cdot \frac{1}{297} \cdot \left( \frac{4\pi\mu_B I_0}{kT} \right)^{1/2} \left[ \left( \frac{4\pi I_0}{H} \right)^{1/2} + \sin^{-1} \left( \frac{4\pi I_0}{H + 4\pi I_0} \right)^{1/2} \right].$$

当温度  $T \rightarrow 0\text{K}$  时,  $I_T \rightarrow I_0$ , 因而  $\chi_p \rightarrow 0$ 。从我们的在 1.5 K 时的实验结果(图 2)可见:掺 Mn 至  $x > 1.0$ , 样品的  $\chi_p$  比纯 Ba-M 的值高近两个数量级,且随 Mn 含量增加而上升,这也可用掺 Mn 后非共线自旋的转动过程来解释。假设在非共线自旋方向存在一等效的分子场  $H_m$ , 它与外场  $H$  的夹角为  $\theta_0$  (见图 6)。平衡时,有

$$M'_s H_m \sin \varphi = M'_s H \sin(\theta_0 - \varphi).$$

磁场  $H$  作用时的磁化强度为

$$M = M_0 + M'_s \cos(\theta_0 - \varphi),$$

式中  $M_0$  为共线自旋部分对磁矩的贡献,右端第二项为非共线自旋的贡献,后者随  $H$  而增长。由于  $H_m \sim 10^7\text{Oe}$ ,  $H \sim 10^4\text{Oe}$ , 因此  $\varphi$  很小,设  $\varphi \ll \theta_0$ , 则

$$\Delta\varphi/\Delta H \doteq \frac{\sin \theta_0}{H_m}.$$

又

$$\Delta M / \Delta \varphi = M' \sin \theta_0,$$

所以

$$\chi_p = \frac{\Delta M}{\Delta H} = \frac{\Delta M}{\Delta \varphi} \cdot \frac{\Delta \varphi}{\Delta H} \doteq \frac{M' \sin^2 \theta_0}{H_m}.$$

因为  $M'_s = \frac{M_s - M_0}{\cos \theta_0}$ , 设  $H_m \sim T_C$ ,

故

$$\chi_p \propto \frac{(M - M_0) \sin^2 \theta_0}{T_C \cos \theta_0}.$$

以  $\chi_p$  的实验值作为  $x$  轴,  $(M_s - M_0) \sin^2 \theta_0 / T_C \cos \theta_0$  的实验估计值为  $y$  轴作图(见图 7), 确实有一直线区域, 与上述分析一致.

$x = 4$  的样品例外.

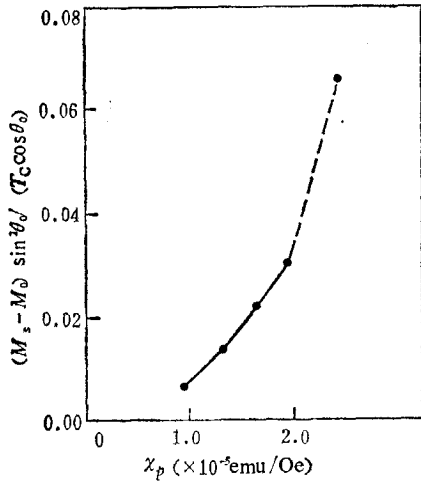


图 7  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  的高场磁化率  $\chi_p$  与  $\sin^2 \theta_0 / T_C$  的关系曲线 (1.5 K)

### 3. 掺 Mn 对各向异性常数的影响 ( $\kappa_1 \sim x$ ) 的解释

由图 1 和图 3 可见室温和 1.5 K 下  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  的各向异性常数  $\kappa_1$  都随 Mn 含量的增加而下降. 1.5 K 时, 从  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  的  $\kappa_1$  与纯 Ba-M 的  $\kappa_1$  之差可以折算出每个  $\text{Mn}^{3+}$  的有效贡献  $\Delta \kappa_1^{\text{exp}}$  (图 1), 每个  $\text{Mn}^{3+}$  所引起的各向异性变化来自四个方面: (1) 被取代掉的  $\text{Fe}^{3+}$  的各向异性; (2)  $\text{Mn}^{3+}$  本身的各向异性; (3) 由于  $\text{Mn}^{3+}$  所引起的晶格形变导致其他  $\text{Fe}^{3+}$  晶场的畸变而引起的附加各向异性; (4) 非共线自旋结构导致的各向异性的下降. 由图 1 可以看出在 Mn 含量小时,  $\Delta \kappa_1^{\text{exp}}$  有一接近水平的区域, 表明此时  $\text{Mn}^{3+}$  浓度较弱因而各  $\text{Mn}^{3+}$  彼此独立. 当含量增大时,  $\text{Mn}^{3+}$  的作用不再独立而发生“耦合”, 导致  $|\Delta \kappa_1|$  变小, 等效到每个  $\text{Mn}^{3+}$  引起的各向异性变化也减小. 在尖晶石中也有类似的情况<sup>[12]</sup>.

我们用晶场理论计算了少量 Mn 取代时  $12k$  和  $2a$  中  $\text{Mn}^{3+}$  的单离子各向异性常数.  $\text{Mn}^{3+}$  的哈密顿量为

$$H = H_t + H_c + H_{sl} + H_{ex},$$

其中

$$H_t = \sum_{i=1}^4 \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{i=1}^4 \left[ -\frac{ze^2}{r_i} + \sum_{i < j}^4 \frac{e^2}{r_{ij}} \right],$$

$$H_c = \sum_{i=1}^4 \left\{ \sum_{k=-2}^2 e A_{2k} r^2(i) Y_{2k}(i) + \sum_{k=-4}^4 e A_{4k} r^4 Y_{4k}(i) \right\},$$

$$H_{sl} = \sum_{i=1}^4 \xi_i l_i s_i,$$

$$H_{ex} = -g \mu_B H_m \mathbf{s}_\alpha.$$

$H_t$  为自由离子哈密顿量,  $H_c$  为晶场哈密顿量,  $H_{sl}$  为自旋轨道耦合哈密顿量,  $H_{ex}$  为交换作用哈密顿量, 取  $z_{\text{eff}} = 5.6$ ,  $\langle r^2 \rangle_{\text{Mn}} = 1.124 \text{ \AA}^2$ ,  $\langle r^4 \rangle_{\text{Mn}} = 2.032 \text{ \AA}^4$ ,  $H_{ex} = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,

$\xi = 87^{[13,14]}$ , 将  $H_c + H_{sl} + H_{ex}$  作为对自由离子哈密顿量的微扰, 考虑  $12k$  和  $2a$  的近邻和吹近邻, 可以算出单行于  $c$  轴和垂直于  $c$  轴磁化时的能量. 不考虑  $k_2$  的影响, 则  $k_1 = F_{\perp} - F_{\parallel}$ , 由此可得  $Mn^{3+}$  在  $12k$  和  $2a$  中单离子各向异性常数的理论值分别为  $-0.4 \text{ cm}^{-1}/Mn^{3+}$  和  $0.08 \text{ cm}^{-1}/Mn^{3+}$ . 文献 [1] 中给出了  $Fe^{3+}$  在  $12k$  和  $2a$  中的单离子各向异性常数为  $-0.18 \text{ cm}^{-1}/Fe^{3+}$  和  $0.23 \text{ cm}^{-1}/Fe^{3+}$ . 若不考虑 Mn 引起的畸变, 根据 Mössbauer 谱分析所得的 Mn 离子的分布, 计及  $Mn^{3+}$  本身的各向异性并扣除被取代掉  $Fe^{3+}$  的各向异性, 便可算出每个  $Mn^{3+}$  引起的各向异性变化  $\Delta k_1^{cal}$ .  $\Delta k_1^{cal}$  均为负值, 可以定性解释  $k_1$  减小的实验事实. 但计算的绝对值偏小, 其原因可能是上述计算中未考虑  $Mn^{3+}$  进入晶格后所引起的畸变. 另一方面, 晶场理论计算单离子各向异性本身也还不能达到十分定量. 当 Mn 含量增大时,  $|\Delta k_1^{cal}|$  开始增大 ( $x = 1.0, 2.0$ ) 也与实验不符, 这可能是由于 Mn 含量增大后, 各 Mn 离子对各向异性贡献的简单迭加已不适合, 或者说没有考虑上述四个原因中的第 (3) 条.

从  $\Delta k_1^{exp}$  中扣除  $Fe^{3+}$  的各向异性, 就得到完全是由于  $Mn^{3+}$  所引起的各向异性改变  $\Delta k_1^h$ . 考虑到宏观晶体为单轴对称, 各向异性与等效自旋哈密顿量零场劈裂因子  $D^h$  相关,  $\Delta k_1^h \sim -D^h s \left( s - \frac{1}{2} \right) = -3D^h$ , 由此可估计出各样品中  $Mn^{3+}$  的平均零场劈裂因子  $D^h$  (见表 3). 可见六角结构中  $Mn^{3+}$  的  $D^h$  值比尖晶石中  $Mn^{3+}$  的  $D^c = -3 \text{ cm}^{-1}$  要小得多.

表 3  $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$  在 1.5 K 时的各向异性

样 品	$\Delta k_1^{exp}(\text{cm}^{-1}/Mn^{3+})$	$\Delta k_1^{cal}(\text{cm}^{-1}/Mn^{3+})$	$k_1(\text{cm}^{-1}/Fe^{3+})$	$\Delta k_1^h = \Delta k_1^{exp} - k_1$	$D^h$
Mn-0.3	-0.805	-0.175	-0.013	-0.792	0.264
Mn-0.5	-0.817	-0.176	-0.001	-0.816	0.272
Mn-0.7	-0.782	-0.171	0.046	-0.828	0.276
Mn-1.0	-0.668	-0.18	0.016	-0.644	0.215
Mn-2.0	-0.399	-0.22	-0.155	-0.244	0.081
Mn-3.0	-0.303				
Mn-4.0	-0.250				

#### 四、结 论

综上所述, 在 Mn 取代的 Ba-M 中, Mn 主要进入  $12k$  和  $2a$ , Mn 使宏观各向异性常数下降. 同时由于 Mn 进入  $12k$  和  $2a$  后, 原来起主要作用的  $12k-4f_1$ ,  $12k-4f_2$ ,  $2a-4f_1$  的超交换作用强度下降, 导致非共线自旋结构的出现.

感谢都有为、徐游、胡洪铨、刘寄浙、詹文山等同志的有益讨论和初大平同学在计算问题上提供的帮助.

#### 参 考 文 献

- [1] Y. Xu, G. L. Yang, D. P. Chu and H. R. Zhai. *J. Mag. Mag. Mat.*, 31—34(1985), 815.  
 [2] W. H. von Aulock, *Handbook of Microwave Ferrite Materials*, Academic Press, New York,

- (1965).
- [ 3 ] 鹿牧等, 南京大学学报(物理学专刊), (1980), 33 页.
  - [ 4 ] W. Palmer, *J. Appl. Phys., Suppl.* **33**(1962), 1201.
  - [ 5 ] 周志刚, 铁氧体物理学, 科学出版社, 北京, (1981), 123 页.
  - [ 6 ] 冶金工业部北京矿冶研究院, 矿石及有色金属分析法, 科学出版社, 北京, (1973), 125 页.
  - [ 7 ] J. P. Mahoney, *AIP Conf. Proc.*, (10) (1972), 159.
  - [ 8 ] G. Albanese, *Nuovo Cimento.*, **54B**(1968), 339.
  - [ 9 ] J. B. Goodenough, *Magnetism and Chemical Bond*. Interscience, New York, (1963), **98**.
  - [10] A. Grill and F. Haberoy, *Appl. Phys.*, **3**(1974), 131.
  - [11] 李荫远、李国栋, 铁氧体物理学, 科学出版社, 北京, (1978), 80 页.
  - [12] P. Novak, *Czech. J. Phys.*, **B16**(1966), 723.
  - [13] [美]波普尔等, 分子轨道近似方法理论, 江元生译, 科学出版社, 北京, (1976), 28 页.
  - [14] D. J. Craik, *Magnetic Oxides, Part 1*. John Wiley and Sons, New York, (1975), 146.

## A STUDY ON SUBSTITUTION OF Fe IN $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ BY Mn

FU HUA ZHAI HONG-RU ZHANG YU-CHANG GU BEN-XI

(Department of Physics, Nanjing University)

LI JING-YUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

In this paper, we studied the substitution of Fe in  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  by Mn. The main results are as follows: (1) For polycrystalline materials of composition  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ , the amount of maximum substitution of Mn is  $x=4$ , and the valence of Mn ions are mostly  $3^+$ . (2) Mn ions enter only  $12k$  and  $2a$  sites, and noncolinear spin structure appears with higher content of Mn (3) The saturation magnetization  $\sigma$ , the anisotropy constant  $k_1$ , and the Curie temperature  $T_c$  decrease with the increase of Mn content. (4) The zero field splitting constant  $D^b$  of Mn in M-type hexagonal structure is lower than that in garnet structure.