

热处理对镧铁氧体和锰铁氧体单晶 铁磁共振的影响*

李国栋 譚生樹
(中国科学院)

提 要

本文观察了不同的热处理对于石榴石型的镧铁氧体 ($\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) 和尖晶石型的锰铁氧体 (MnFe_2O_4) 单晶的铁磁共振的影响。两次热处理分别为在 700°C 空气中加热 1 小时, 和在 700°C 氧气中加热 10 小时。发现这样的热处理对 K_1/M_s 和 g -因子无显著的影响, 但却使共振线宽 ΔH 的各向异性显著减小。热处理对镧铁氧体的 ΔH 影响较小, 但却使锰铁氧体的 ΔH 每经一次热处理后都成倍地增长。讨论了 ΔH 随热处理变化的原因, 并由 X 射线衍射照相证实了锰铁氧体样品在热处理后有少量 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的脱溶。

一、引 言

铁磁性和亚铁磁性单晶体的铁磁共振是各向异性的。这一方面表现在共振时的外加直流磁场(简称共振场) H_0 的大小随其对晶体的取向不同而改变, 另一方面表现在共振线宽 ΔH 也随 H_0 对晶体的取向不同而变化, 称为 ΔH 的各向异性。关于前者, Kittel^[1] 在考虑了椭球状铁磁晶体的形状各向异性和磁晶各向异性后, 得到下面的铁磁共振公式(设 $H_0 // Z$ 轴):

$$\omega_0 = \gamma \{ [H_0 + (N_x - N_z + N_x^*)M_s] [H_0 + (N_y - N_z + N_y^*)M_s] \}^{1/2}, \quad (1)$$

其中 ω_0 为共振角频率; $\gamma = ge/2mc$ 为旋磁比 (g 为谱线裂距因子或简称 g -因子, e 和 m 为电子的电荷和质量, c 为光速); N_x, N_y, N_z 为样品的形状退磁因子; N_x^*, N_y^*, N_z^* 为由磁晶各向异性决定的有效退磁因子。设单晶样品属立方晶系, 并且为球形, H 在(110)晶面内与[100]轴 的交角为 θ , 在略去高次磁晶各向异性常数的情形下, 式(1)可简化为

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \gamma [(H_0 + N_x^* M_s) (H_0 + N_y^* M_s)]^{1/2} = \\ &= \gamma \left\{ \left[H_0 + (2 - \sin^2 \theta - 3 \sin^2 2\theta) \frac{K_1}{M_s} \right] \left[H_0 + 2 \left(1 - 2 \sin^2 \theta - \frac{3}{8} \sin^2 2\theta \right) \frac{K_1}{M_s} \right] \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (2)$$

当 $\frac{K_1}{M_s} \ll H_0$ 时, 略去 $\frac{K_1}{M_s}$ 的高次项, 式(2)又可简化为

$$\omega_0 \approx \gamma \left[H_0 + \left(2 - \frac{5}{2} \sin^2 \theta - \frac{15}{8} \sin^2 2\theta \right) \frac{K_1}{M_s} \right] = \gamma \left[H_0 + f(\theta) \frac{K_1}{M_s} \right], \quad (3)$$

其中

* 1963年2月22日收到, 1963年4月5日收到修改稿。

$$f(\theta) = 2 - \frac{5}{2} \sin^2 \theta - \frac{15}{8} \sin^2 2\theta. \quad (4)$$

从式(3)可显然看出,当 ω_0 和 K_1/M_s 一定时, H_0 与 θ 之間具有一定的相依关系,并且当 ω_0 和 $H_0(\theta)$ 为已知时,可由此求出鉄磁晶体的 K_1/M_s 和 g -因子.这也是一种测定鉄磁晶体的磁晶各向异性常数 K_1 的相当重要和便利的方法.如果采用較高次的近似,也可求出 $K_2/M_s, \dots$ 等来,但这时的誤差較大,故一般只求 K_1/M_s ,而略去高次項.

关于 ΔH 的各向异性問題,目前虽有一些理論^[2-4],但远沒有获得較为普遍而滿意的解决,而实验工作方面的結果也是相当不一致的. LeCraw 等^[5]曾发现 $Y_3Fe_5O_{12}$ 单晶的 ΔH 随表面的光滑程度而变化,当砂紙顆粒的直径 d 大于15微米时, ΔH 的最小值 $(\Delta H)_{\min}$ 在[111]易磁化方向,而当 d 小于5微米时, $(\Delta H)_{\min}$ 在[100]难磁化方向. Schnitzler 等^[6]曾发现 $Li_{0.45}Fe_{2.55}O_4$ 的 ΔH 与表面情况及热处理都有很大的关系.如果不仔細地消除表面等的影响,則表现的将是与样品的表面等情况有关的非內禀的表观各向异性.最近, Denton 等^[7]用平行激发(Parallel pumping)法研究了无序和有序的 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 单晶的 $\Delta H_{K \rightarrow 0}$ 的各向异性($\Delta H_{K \rightarrow 0}$ 为波数 $K \rightarrow 0$ 的自旋波綫寬,它与表面情况无关); Sakizawa 等^[8]研究了热处理对于 $NiFe_2O_4$ 单晶的鉄磁共振的影响.

为了探討 ΔH 的各向异性問題,我們选取了晶体結構不相同的鑾鉄氧体($Lu_3Fe_5O_{12}$, 石榴石結構)和錳鉄氧体($MnFe_2O_4$, 尖晶石結構)单晶,加以不同的热处理而观测其对鉄磁共振性质的影响.

二、实验方法

实验所用的鉄氧体单晶, $Lu_3Fe_5O_{12}$ (标称成分)是用与 Nielsen 法^[9]相似的过程生长的, Lu_2O_3 采用光谱純的原料. $MnFe_2O_4$ (标称成分)是用熔熔法生长的. 由于实验用的晶体小,沒有經過化学分析,但由 X 射綫照相确定它們分別为石榴石型和尖晶石型結構.

鉄磁共振用的单晶圓球样品是采用压缩空气吹磨而成的,所采用的最細的砂紙为 5/0 号砂紙,样品的圓球率在 98—99% 以上. 对样品进行了两次热处理:第一次是在 700°C 空气中加热 1 小时,然后随炉緩慢冷却,目的是消除样品在吹磨时引起的表面胁强的影响;第二次是在 700°C 的氧气中加热 10 小时,然后随炉緩慢冷却,目的在观察氧化的影响.

在进行鉄磁共振以前,須把样品定向,即使得样品的(110)晶面在以后的共振測量过程中始終与直流磁場 H 平行. 我們采用了較为簡便的磁場定向法^[10]. 由 X 射綫 Laue 背射照相檢驗可知,这种定向方法的一般誤差不超过 2°,最坏的情况約在 5° 左右. 同时,由下面的共振測量結果也可判明,这种定向方法是可靠的.

鉄磁共振的測量采用通过式譜振腔法^[11]. 决定共振綫寬 ΔH 时考虑了由样品的磁化率实数分量(χ')所引起的頻散影响. 由于直流磁場采用了加磁分路的永磁鉄,显著地提高了磁場的穩定度和讀数的精度(~ 1 奥). 測量过程中样品轉角的誤差 $\sim 2^\circ$.

三、实验結果及討論

$Lu_3Fe_5O_{12}$ 和 $MnFe_2O_4$ 样品在热处理前的共振磁場 H_0 与交角 θ (即 H_0 与[100]軸間

的角度)的关系示于图 1 和图 2 中。可以看出, $H_0-\theta$ 曲线有很好的对称性, 并在 $[100]$, $[110]$ 和 $[111]$ 三主晶轴方向呈现极值, $[100]$ 和 $[111]$ 方向的为最大值和最小值, 分别相当于晶体的难磁化和易磁化方向。同时, 由曲线的对称性也可判明晶体的定向是良好

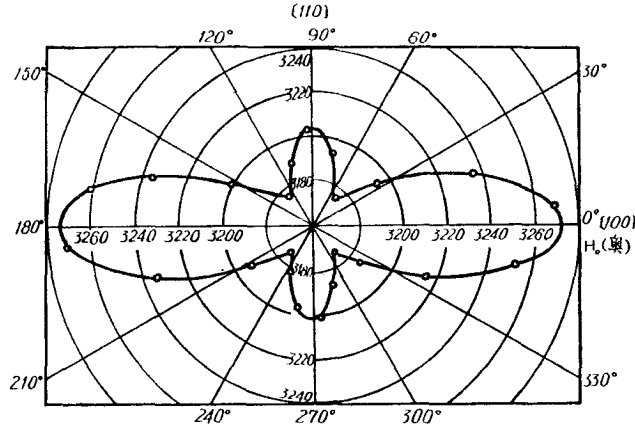


图 1 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 在热处理前在 (110) 面内的共振磁场 H_0 与角度 θ 的关系

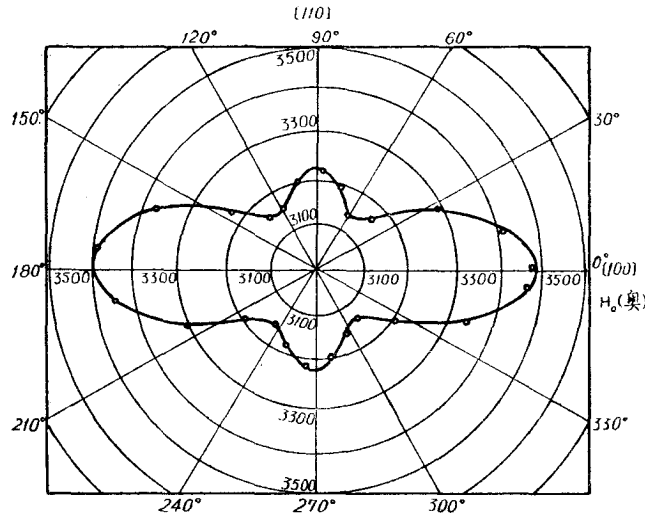
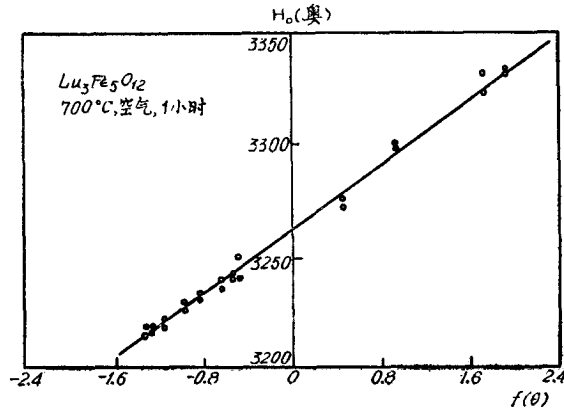
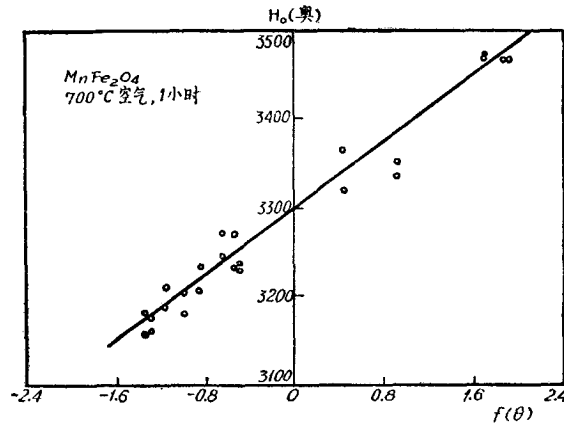


图 2 MnFe_2O_4 在热处理前在 (110) 面内的共振磁场 H_0 与角度 θ 的关系

的。经过不同的热处理后, 这些曲线的形状和对称性都不改变, 只是 $H_0(\theta)$ 的数值稍有变化。

在由式(4)计算出 $f(\theta)$ 以后, 根据不同 θ 的 H_0 值, 可绘出 $H_0-f(\theta)$ 的关系曲线。图 3 和图 4 分别为 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 和 MnFe_2O_4 样品在 700°C 空气中加热 1 小时后随炉缓冷的 $H_0-f(\theta)$ 曲线。可以看出: $H_0-f(\theta)$ 确为一直线, 与式(3)一致。未经热处理和经过第二次热处理后的 $H_0-f(\theta)$ 直线并无多大改变。由这些直线的斜率和截距, 可分别计算出样品的 K_1/M_s 值和 g -因子(称为图解法), 其结果列于表 1 中。 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 样品的定向较好(误差 $\sim 2^\circ$), 实验点都非常靠近直线; 而 MnFe_2O_4 样品的定向较差(误差 $\sim 5^\circ$), 实验点也偏离直线较大。这是与 X 射线的 Laue 照相结果相一致的。

图3 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 在 700°C 空气中加热 1 小时后的共振磁场 H_0 与 $f(\theta)$ 的关系图4 MnFe_2O_4 在 700°C 空气中加热 1 小时后的共振磁场 H_0 与 $f(\theta)$ 的关系表1 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 和 MnFe_2O_4 单晶样品的 K_1/M_s 和 g -因子在热处理前后的变化

		$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (直径 $\phi = 0.71$ 毫米)			MnFe_2O_4 (直径 $\phi = 0.74$ 毫米)		
		热处理前	第一次热处理 (700°C , 空气, 1小时)	第二次热处理 (700°C , 氧 气, 10小时)	热处理前	第一次热处理 (700°C , 空 气, 1小时)	第二次热处理 (700°C , 氧 气, 10小时)
$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ (兆赫)		9070	9057	9107	9095	9066	9110
$\frac{K_1}{M_s}$ (奥)	(图解法)	-28	-36	-34	-104	-101	-99
	(极值法)	-27	-37	-34	-104	-100	-98
	(文献值)	-35.82 ^[23]	—	—	-88 ^{[18]1)} -79 ^{[14]2)}	—	—
g	(图解法)	2.01	1.98	2.00	1.98	1.96	1.99
	(极值法)	2.01	1.98	2.00	1.99	1.96	1.99
	(文献值)	2.02	—	—	2.004 ^[14]	—	—

1) 分析成分为 $\text{MnFe}_{1.9}\text{O}_4$,2) 分析成分为 $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{1.99}\text{O}_4$.

另外,将[100]和[111]方向的共振磁場 $H_{[100]}$ 和 $H_{[111]}$ 代入式(2)中,可以証明:

$$\frac{K_1}{M_s} = -\frac{3}{10} (H_{[100]} - H_{[111]}), \quad (5)$$

$$g = \frac{10\omega_0}{\left(\frac{e}{2mc}\right) (4H_{[100]} + 6H_{[111]})}. \quad (6)$$

将由实验测得的 ω_0 , $H_{[100]}$ 和 $H_{[111]}$ 代入式(5)和(6)中,也可分别求出 K_1/M_s 和 g -因子(称为极值法),其结果亦列于表 1 中. $MnFe_2O_4$ 的 K_1/M_s 值与文献值的差异可能是由于样品成分上的稍为不同引起的. 然后再将这样求得的 K_1/M_s 和 g 的数值代入式(3)中,可算出 $H_0-\theta$ 的理论曲线(由于 $K_1/M_s \ll H_0$, 可近似地认为 M_s 与 H_0 在不同的 θ 值下都相重合). 这样得到的理论曲线与实验结果的比较示于图 5 和图 6 中. 同样可以看出,定向的好坏对于实验结果的影响: $Lu_3Fe_5O_{12}$ 定向较好,理论曲线与实验点符合亦较好; $MnFe_2O_4$ 定向

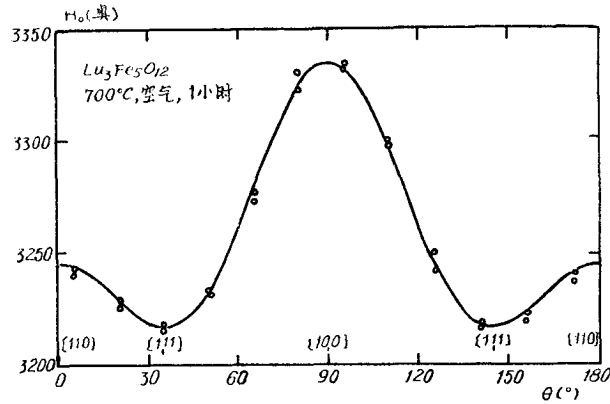


图 5 $Lu_3Fe_5O_{12}$ (热处理与图 3 同) 的 $H_0-\theta$ 的理论曲线与实验值的比较 (图中的[100]……等晶体方向未分别标注指标的符号,以下亦同.)

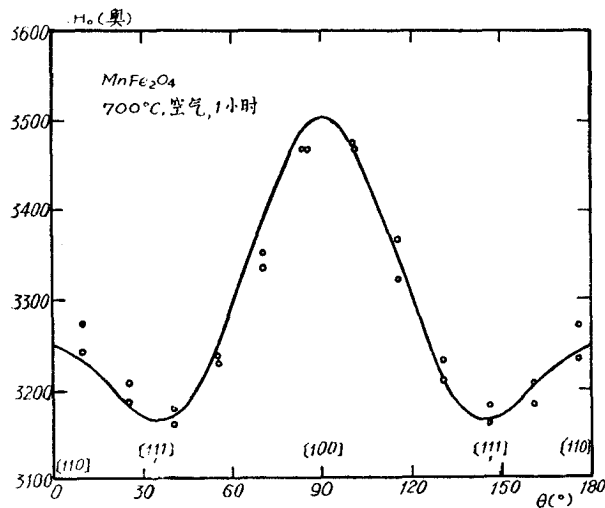


图 6 $MnFe_2O_4$ (热处理与图 4 同) 的 $H_0-\theta$ 的理论曲线与实验值的比较

較差,理論曲線与实验点符合亦較差.

热处理对于 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 和 MnFe_2O_4 的共振綫寬 ΔH 的影响分别示于图 7 和图 8 以及表 2 中. 可以看出,这两种晶体的 ΔH 在热处理前后的变化具有如下的共同点: (1) 經過第一次热处理后, ΔH 的各向异性程度 $\delta = \frac{(\Delta H)_{\max} - (\Delta H)_{\min}}{(\Delta H)_{\max} + (\Delta H)_{\min}}$ 都有所降低, $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 的 δ 减小約 $\frac{2}{3}$, MnFe_2O_4 的 δ 减小約 $\frac{1}{2}$. 这表明吹磨样品时引起的脉強, 对于 ΔH 的各向异性确有影响. (2) 热处理前后, ΔH 的最大值 $(\Delta H)_{\max}$ 和最小值 $(\Delta H)_{\min}$ 都不在任何主軸的方向. (3) 比較三个主晶軸方向的 ΔH 值, 都是难磁化方向 $[100]$ 的 ΔH 最大, 易

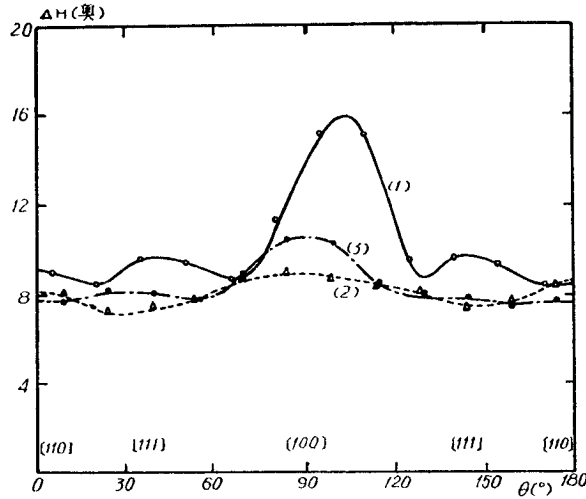


图7 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 在热处理前后的 $\Delta H-\theta$ 曲綫
(1) 热处理前; (2) 在 700°C 空气中加热 1 小时; (3) 在 700°C 氧气中加热 10 小时.

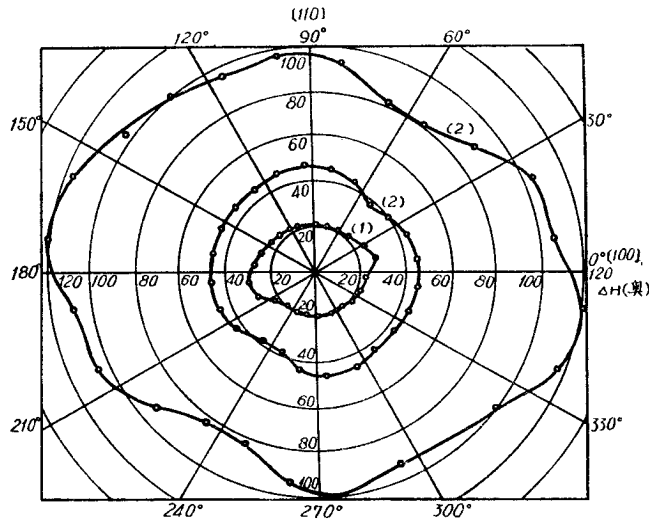


图8 MnFe_2O_4 在热处理前后的 $\Delta H-\theta$ 曲綫
(1) 热处理前; (2) 700°C 空气中加热 1 小时; (3) 700°C 氧气中加热 10 小时.

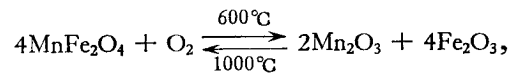
磁化方向 [111] 的 ΔH 最小, [110] 方向的 ΔH 居间, 或者接近于 $(\Delta H)_{[111]}$, 或者接近于 $(\Delta H)_{[100]}$.

表 2 热处理对 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 和 MnFe_2O_4 单晶样品的 ΔH 各向异性的影响

	$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (直径 $\phi = 0.71$ 毫米)			MnFe_2O_4 (直径 $\phi = 0.74$ 毫米)		
	热处理前	第一次热处理 (700°C, 空 气 1 小时)	第二次热处理 (700°C, 氧 气 10 小时)	热处理前	第一次热处理 (700°C, 空 气 1 小时)	第二次热处理 (700°C, 氧 气 10 小时)
$(\Delta H)_{[100]}$	14	9	10	26	46	118
$(\Delta H)_{[110]}$	9	8	8	20	46	97
$(\Delta H)_{[111]}$	9	7	8	20	42	90
$(\Delta H)_{\max}$	17	9	10	30	47	121
$(\Delta H)_{\min}$	8	7	8	18	38	80
$\frac{(\Delta H)_{\max}}{(\Delta H)_{\min}}$	2.12	1.29	1.25	1.67	1.24	1.51
$\delta = \frac{(\Delta H)_{\max} - (\Delta H)_{\min}}{(\Delta H)_{\max} + (\Delta H)_{\min}}$	0.36	0.13	0.11	0.25	0.11	0.20

再看这两种类型的晶体在 ΔH 变化方面的一些特点。 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 在热处理前后的 ΔH 变化不大, 只是 ΔH 的各向异性有显著的降低。 这表明热处理的作用只是消除或降低了由于吹磨样品产生的 ΔH 的表观各向异性, 并没有使晶体本身有何改变。 尤其从第一次和第二次热处理对 ΔH 的影响不大这一点可以证明。 同时, 也反映出 $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 本身的 ΔH 各向异性是很小的。 这一点似可作如下的理解: $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 中只有一种磁性离子 (Fe^{3+}), 并且在次点阵中为有序地分布^[15], 故不存在着 Callen-Petteli 的使 ΔH 呈各向异性的机构; 同时, Fe^{3+} 离子在氧化气氛中不存在变价的问题, 故在热处理过程中也不致引起结构或离子分布的任何变化, 因此, 对于 ΔH 的大小也没有显著的影响。

在 MnFe_2O_4 的情形却很不相同。 虽然 ΔH 的各向异性在第一次热处理后也同样降低了, 但每经过一次热处理后, ΔH 却都有成倍地增大。 这显然是热处理对样品本身有较大的影响。 这一点也是可以理解的。 因为 Mn 离子具有较强烈的变价趋势, 故 MnFe_2O_4 的热稳定性是较差的。 Kedesdy 等^[16]曾由实验得出: 在氧化气氛中, MnFe_2O_4 中一部分会发生如下的化学反应:



这反应在 700°C 虽不是大量地产生, 而且在随后的缓冷过程中也有一部分再变为 MnFe_2O_4 , 但由于 Mn_2O_3 和 Fe_2O_3 都是弱磁性的, 它们在强磁性的母相中造成了不均匀性, 形成自旋波的散射中心, 可以使 ΔH 显著地增大起来。 而由于弱磁性的脱溶物量很少(由 X 射线照相估计), 故对于 K_1/M_s 和 g 无显著的影响。

Weisz^[17] 曾研究 MnFe_2O_4 在不同温度 (750—1150°C) 下的氧化动力学过程, 也获得

氧化后的生成物为 Mn_2O_3 和 Fe_2O_3 , 在 $850^\circ C$ 空气中 1 小时的生成物 $\sim 1\%$ (重量), 10 小时的生成物 $\sim 5\%$, 在中間阶段未发现 Mn_3O_4 . Белов 等^[18] 曾經指出, 由 Verneuil (熔熔) 法制得的 Mn 鉄氧体中含有过剩的 Mn 离子. 发现换算为 Mn_3O_4 的含量 ($\sim 3.5-15$ 重量%) 对于 ΔH 的影响并不大 ($\sim 30-40$ 奥). Kedesdy 等^[19] 在研究由 Fe_2O_3 和 Mn_3O_4 在不同温度 ($500-1400^\circ C$) 和不同气氛 (空气和氮气) 中的固相反应时, 得到在 $600^\circ C$ 以上的生成物为 Mn_2O_3 , Fe_2O_3 或它们的固溶体; 到 $1000^\circ C$ (氮气中) 或 $1050^\circ C$ (空气中) 才主要生成 $MnFe_2O_4$. 这些实验结果表明, 在我们所进行的热处理过程中, 可能产生的主要是 Mn_2O_3 和 Fe_2O_3 . 后来, 我们由 X 射线照相确定: 除尖晶石型的单晶衍射线外, 还出现了很弱的 $\alpha-Fe_2O_3$ 的多晶衍射线. 这证明我们的判断是正确的. 所以未观察到 Mn_2O_3 线条可能是由于其含量少和吸收系数不同的缘故.

四、結 語

从以上的实验结果和讨论中, 可以得出:

(1) 由于样品在吹磨过程中产生的表面内应力及其他的均匀性, 可以导致 ΔH 的表现的各向异性. 这种表现各向异性可以用热处理的方法消除.

(2) 含有变价趋势的离子 (例如 Mn 离子) 的鉄氧体单晶, 其共振线宽 ΔH 对于热处理的气氛等是非常敏感的, 但磁晶各向异性场 K_1/M_s 和 g -因子对于这些因素的反应却很小.

(3) 对于立方晶系的、并且磁晶各向异性常数 $K_1 < 0$ 的鉄氧体单晶球形样品, 利用磁场定向法来定出 (110) 晶面, 从我们的实验结果看来, 是相当方便而可靠的.

本工作得到潘孝頌教授的关怀; 工作中所用的鑑鉄氧体单晶是由陈志学等同志制备的; 锰鉄氧体是由苏联科学院半导体研究所赠送的; 在 X 射线照相和共振测量工作中分别得到郭德全、宁太山和梁炳文同志的协助, 作者谨对他们表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Kittel, C., *Phys. Rev.*, **73** (1948), 155.
- [2] Callen, H. B. and Petteci, E., *Phys. Rev.*, **119** (1960), 1523.
- [3] Clogsten, A. M., *Bell Sys. Tech. J.*, **34** (1955), 739.
- [4] Скроцкий, Р. В. и Курбагов, Л. В., *ЖЭТФ*, **35** (1958), 216.
- [5] LeCraw, R. C., Spencer, E. G. and Porter, C. S., *Phys. Rev.*, **110** (1958), 1311.
- [6] Schnitzler, A. D., Folen, V. T. and Rado, G. T., *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), Suppl. No. 5, 348s.
- [7] Denton, R. T. and Spencer, E. G., *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), Suppl. No. 3, 1300.
- [8] Sakizawa, H. and Sekizawa, K., *J. Phys. Soc., Japan*, **17** (1962), 359.
- [9] Nielsen, J. W. and Dearborn, E. F., *J. Phys. Chem. Solids*, **5** (1958), 202.
- [10] Белов, В. Ф. (私人消息).
- [11] 李国栋、翟清永、郭德全、李靖元, *物理学报*, **19** (1963), 1.
- [12] Czerlinsky, E. R., Field, W. G., *Solid-State Physics in Elect. and Telecomm.*, Vol. 3 (1960), 488.
- [13] Bozorth, R. M., Cettin, B. B. and Galt, J. A., *Phys. Rev.*, **99** (1955), 1898.
- [14] Dillon, J. F., Geschwind, S. and Jaccarino, V., *Phys. Rev.*, **100** (1955), 750.
- [15] Geller, S. and Gilleo, M. A., *J. Phys. Chem. Solids*, **3** (1957), 30.
- [16] Kedesdy, H. H. and Tauber, A., *J. Amer. Ceramic Soc.*, **39** (1956), 425.
- [17] Weisz, R. S., *J. Amer. Ceramic Soc.*, **40** (1957), 139.
- [18] Белов, К. П., Белов, В. Ф., Залесский, А. В. и Попова, А. А., "Ферриты" (1960), стр. 83.

THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE FERROMAGNETIC RESONANCE OF LUTECIUM IRON GARNET AND MANGANESE FERRITE SINGLE CRYSTALS

LI GUO-DONG TAN SHENG-SHU
(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

The effect of heat treatment on the ferromagnetic resonance of lutecium iron garnet ($\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ or Lu IG) and manganese ferrite single crystals is investigated. The heat treatments are 1 hour at 700°C in air and 10 hours at 700°C in oxygen, used separately. It is found that these treatments have no significant influence on the values of K_1/M_s and the g -factor, but the anisotropy of resonance line-width ΔH decreases appreciably. Although the effect of heat treatment on the ΔH of Lu IG is small, the ΔH of manganese ferrite increases several times after each treatment. The causes of the variation of ΔH with heat treatment are discussed. Meanwhile, X-ray diffraction patterns show that some $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ precipitates in the manganese ferrite sample after it is subjected to heat treatment.