

$\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$ 离子取代 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体中 Fe^{3+} 离子的研究

刘寄浙 鹿 牧 韩世莹 翟宏如

(南京大学物理系)

1982年9月20日收到

提 要

本文对用 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$ 离子取代 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体中 Fe^{3+} 离子进行了研究。以 Bi_2O_3 作为助熔剂生长出了 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x^{2+}\text{Ti}_x^{4+}\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0.04; 0.09; 0.13; 0.27$ 和 0.68) 以及 $\text{BaFe}_{12-2x}[\text{Nb}_x^{5+}\text{Cu}_x^{2+}]\text{O}_{19}$ ($x = 0; 0.28; 0.44$ 和 0.60) 这两系列的单晶体。测定了 100—300K 温度范围内样品的磁化强度 σ 与单轴各向异性常数 K_1 。我们发现,对 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 取代的样品,当 $x \leq 0.09$ 时,其 σ 与 K_1 随 x 的增加而缓慢增加;当 $x > 0.09$ 时,其 σ 与 K_1 随 x 的增加而迅速降低,至 $x \simeq 1.1$ 时, K_1 变为零。对 $\text{Nb}^{5+}-\text{Cu}^{2+}$ 取代的样品,其 σ 值在整个成份范围内基本保持不变,且有缓慢增加趋势;而 K_1 值则随 x 增加而单调下降。提出了取代离子在 M 型六角铁氧体中可能的分布模型来解释我们的结果。

一、前 言

应用某些离子来取代钡铁氧体 ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) 中的三价铁离子,使其磁性发生变化,已有不少的研究工作,早期 Lotgering 等人^[1]曾用转矩法测定了取向多晶系列 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x^{4+}\text{Co}_x^{2+}\text{O}_{19}$ 的单轴各向异性常数 K_1 与取代量 x 的关系。Bitetto^[2]则用铁磁共振法对同一系列的样品进行了研究。他们都得到了近乎相同的结论。随着取代量 x 的增加,样品的 K_1 值线性单调地下降,在 x 大约为 1.2 时, K_1 趋向于零。上述研究中,文献 [1] 所报道的最低取代量为 $x = 0.4$; 文献 [2] 为 $x = 0.25$ 。我们在 $\text{MFe}_{12-2x}\text{Ru}_x\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$) 单晶系列的研究中曾发现^[3,4],当 Ru 离子的加入量 x 为 0.04—0.05 时,其单轴各向异性常数出现明显的增强效应,而当取代量进一步增加时, K_1 值随之近乎线性地下降。因而在低于文献 [1] 与 [2] 所报道过的浓度下研究 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子取代对 M 型六角铁氧体磁性所产生的影响,可能会得到一些新的信息。

另外, Kojima 等人^[5]最近报道了用 $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 等离子对实用的多晶硬磁 M 型 Ba 和 Sr 铁氧体进行取代,改善了材料的剩磁感应强度 B_r 的温度系数,他们的研究是在缺铁的配方下进行的,其 Fe_2O_3 与 BaO 的克分子比数 (n) 约为 $n = 5.6$, 因而在正分的情况下研究上述离子的取代对单晶材料的磁性的影响,同样是令人感兴趣的。

本文就 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 及 $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$ 离子取代 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 单晶体中的 Fe^{3+} 离子问题进行了研究,得到了有关磁化强度 σ 与单轴各向异性常数 K_1 与取代量 x 之间的关系,并对

所得到的结果进行了讨论。

二、晶体生长

上述两系列的晶体均采用助熔剂法生长,助熔剂为 Bi_2O_3 , 晶体生长工艺及配方与文献[3]相似。所用的原材料的纯度为: 高纯的 Fe_2O_3 ; 分析纯的 Bi_2O_3 , BaO , CuO , CoO , Nb_2O_5 ; 光谱的 TiO_2 。晶体生长是在一个顶端加热的碳化硅高温炉中进行的,这样可形成一个竖直方向的温度梯度,以利于结晶在坩埚底部进行。原料按要求配好后用玛瑙研钵研磨并混合均匀,放入带有折边盖的铂坩埚中,并把铂坩埚置于陶瓷罐中,用调成糊状的 Al_2O_3 粉填塞盖子与陶瓷罐间的缝隙,这样可降低助熔剂的挥发量,防止助熔剂蒸汽腐蚀炉膛及发热元件。将陶瓷罐放入炉中加热至最高熔融温度,并在此温度下保温 8—

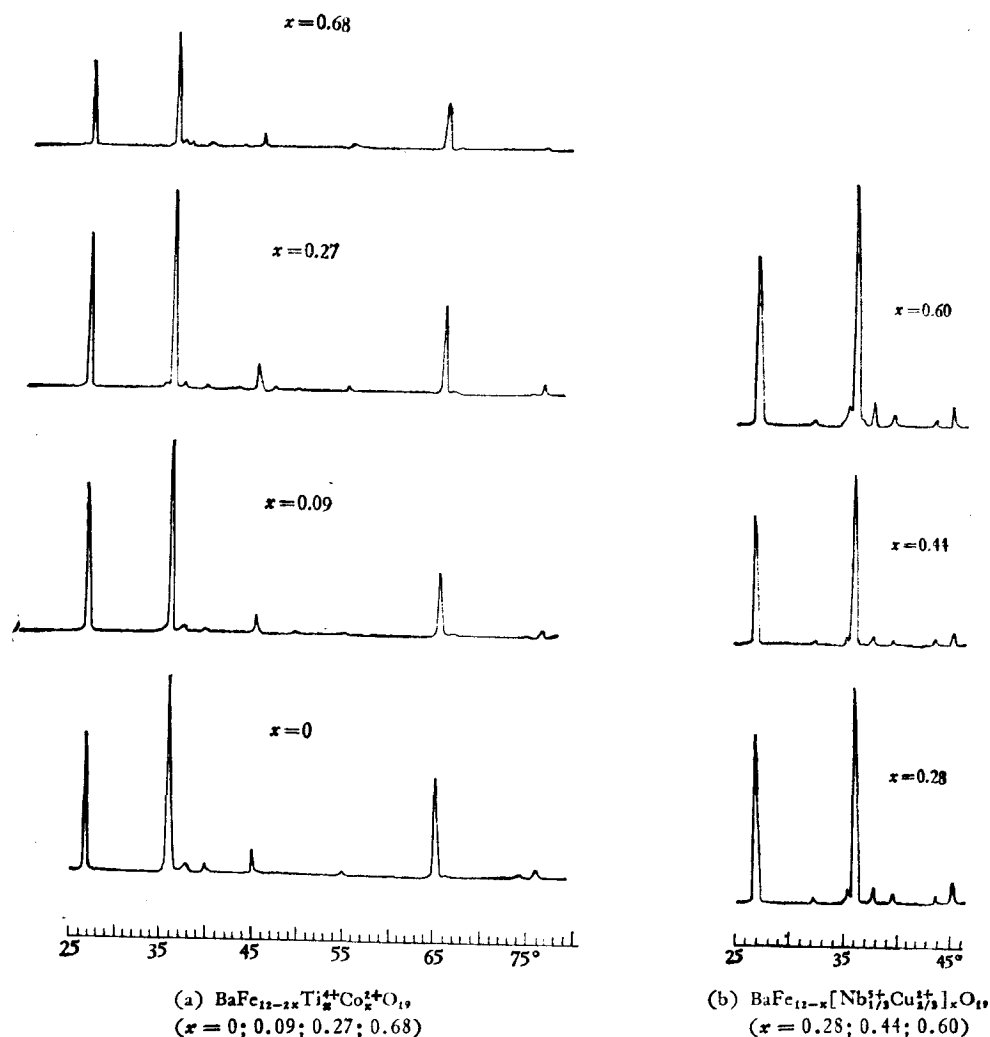
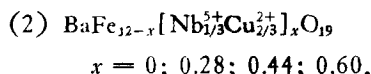
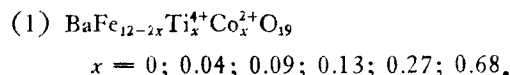


图 1

12h, 对于用 $\text{Co}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ 取代的样品, 熔融温度为 1280°C , 而对于用 $\text{Cu}^{2+}\text{-Nb}^{5+}$ 取代的样品则为 1250°C , 由于 Bi_2O_3 熔液在高温很容易还原出少量的金属铋, 从而对铂坩埚产生腐蚀作用, 因此应当尽可能降低最高的熔融温度, 炉温的降温速率为 3°C/h , 由国产的 DWK-702 温度控制仪进行程序控制。当温度下降到大约 950°C 时便切断电源, 让炉温自然冷却到室温, 取出铂坩埚并用热的稀硝酸分离出单晶体。

对样品进行的定量化学分析表明, 按照原始配方生长的晶体中, 只有一部分取代离子进入六角点阵中去, 其最后生成的晶体的成分为



对所得单晶样品用 CoK_α 辐射进行了 X 射线粉末衍射相分析, 证明它们都为纯的 M 型六角结构相, 图 1 给出了部分样品的 X 射线衍射图。

三、磁性测量

磁性测量是在自制的振动样品磁强计上进行的, 图 2 给出了测量方框图, 测量的温度范围可以从 100K 到室温, 温度变化系采用控制液氮挥发气流的方法实现, 测试样品的制备方法如下: 从每一种成分的单晶体中选出结晶比较完整, 无明显助熔剂夹杂物的六角晶片, 用金相砂纸磨成厚度约为 0.1mm 的薄片, 再用超声波切割成直径为 2mm 的圆片供测量用。测量时可达到的最高磁场为 11kOe 。为了减少测量误差, 每次测量中我们均采用同样大小的纯 Ni 圆片进行定标。由于样品的易磁化方向为 $[0001]$ 方向(即圆片的垂直轴线方向), 因此可分别测出沿 $[0001]$ 与 (0001) 面两方向上的磁化曲线 $\sigma_{\parallel}\text{-}H$ 与 $\sigma_{\perp}\text{-}H$ 。由 $\sigma_{\perp}\text{-}H$ 磁化曲线上的直线部分插到与 $\sigma_{\parallel}\text{-}H$ 磁化曲线外延相交, 其交点所对应的磁场即各向异性场 H_a 。样品的磁化强度 σ 可由易磁化方向的磁化曲线上得到, 这样, 就可以从公式 $K_1 = \frac{1}{2} H_a \cdot \sigma$ 得到单轴各向异性常数 K_1 。

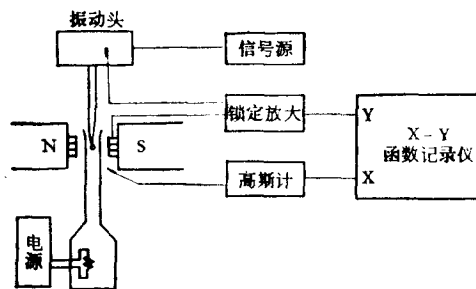


图 2

四、实验结果与讨论

1. $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 系列

图 3 与图 4 分别给出了 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ 单晶的磁化强度 σ 和单轴各向异性常数 K_1 随 $\text{Co}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ 离子的加入量 x 而变化的规律, 由图可知, 当少量 $\text{Co}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ 离子进入六

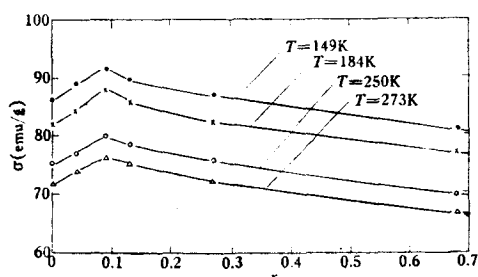


图 3

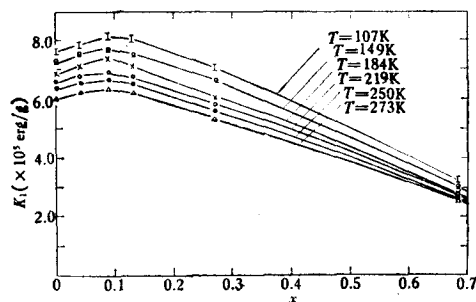


图 4

角点阵中去时 ($x \leq 0.09$), 其 σ 及 K_1 值基本上呈线性缓慢增加, 以后即随取代量的增加 ($x > 0.09$ 时) 而下降, 而从图 4 曲线的外推可知, 当 x 值大约为 1.1 时 K_1 变为 0, 在我们的实验中, 对于 $x > 0.09$ 时所得的结果与早先所报道的数据^[1,2] 是十分接近的, 而当 $x < 0.09$ 时, σ 与 K_1 随 x 的变化规律与早先实验中采用简单外插的方法所推测的结果并不相同. 关于这一点将在下面进行讨论.

由离子取代而引起的 M 型六角铁氧体的磁性变化, 必须用这些离子在该六角点阵中所可能占有的次晶座上的分布予以解释. M 型六角铁氧体属于磁铅石结构, 每个单胞由两个分子式所组成, 共包含有 24 个 Fe^{+++} 离子, 它们分别处于 5 个晶位中, 八面体位置 $12k$, $4f_2$, $2a$, 四面体位置 $2b$ 以及四面体位置 $4f_1$. 其中, 英文字符前的数字表示每个单胞所含有的该晶座数, Fe^{+++} 离子的自旋矢量在上述各晶位中依照共线结构分别平行或反平行于 c 轴方向^[6], 其中位于 $12k$, $2a$ 及 $2b$ 中的自旋相互平行且与 $4f_1$, $4f_2$ 中的自旋取向相反.

应用 Pauling 静电价规则^[7], 可以得出上述 5 个晶位中的理想电荷分布, 以 e 为单位, $4f_2$ 为 $29/7$, $12k$ 和 $2a$ 为 $24/7$, $2b$ 为 $10/7$, $4f_1$ 为 $8/7$. 因而高价离子占据 $4f_2$ 晶位时能量最低. 根据文献 [7] 报道, 中子衍射和 X 射线衍射分析也证实在 $\text{BaTi}^{4+}\text{Zn}^{2+}\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ 及 $\text{BaSn}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ 样品中四价离子确实位于 $4f_2$ 晶位上. 这样, 我们可以同样认为, 在 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 取代的情况下高价离子 Ti^{4+} 占据一个 $4f_2$ 晶位. 根据电中性原理, 与 Ti^{4+} 离子成对的 Co^{2+} 离子应当位于尽可能接近于 Ti^{4+} 离子的位置上, 从 M 型六角铁氧体的结构来看, 与一个 $4f_2$ 晶座相邻近的位置有三个: $12k$, $4f_2$ 与 $2b$. 根据文献 [8] 报道, 当 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子的取代量 $x < 2$ 时, 样品的 Mössbauer 谱的分析表明, $2b$ 晶位中的 Fe^{3+} 离子并未为 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子所取代. 因而 Co^{2+} 离子只有可能进入另一 $4f_2$ 或 $12k$ 晶位. Co^{2+} 离子为强各向异性离子, 如果 Co^{2+} 离子进入 $4f_2$ 晶位, 则在立方晶场及三角晶场的作用下其轨道动量矩将被束缚在局部的三角晶轴即 c 轴方向, 同时由于强自旋-轨道耦合作用, 使自旋方向沿 c 轴时能量最低, 其单离子各向异性的贡献将使单轴各向异性常数 K_1 增大. 相反, 若 Co^{2+} 离子进入 $12k$ 晶座, 近似地看是由于其三角晶轴方向为某个与 c 轴相偏 71° 角的方向, 因而在自旋-轨道耦合作用下, 自旋方向沿该方向上时能量最低, 因而提供负的单轴各向异性, 结果降低了材料的 K_1 值. 再者, 根据前述的共线模型, $4f_2$ 中的自旋反平行于 $12k$ 中的自旋方向, 因而 $4f_2$ 中的 Fe^{3+} 离子为 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子取代时会导致磁矩的增加, 而 $12k$ 中的 Fe^{3+} 离子被取代后其磁矩将减小. 这样, 在我们的实验中, $x \leq 0.09$ 时,

σ 与 K_1 缓慢增加的事实可用 Ti^{4+} - Co^{2+} 离子择优进入 $4f_2$ 晶位的模型来解释;而在 $x > 0.09$ 时, σ 与 K_1 值的下降表明, Co^{2+} 离子此时已开始进入 $12k$ 晶位. 随着加入量 x 的变大, 单轴各向异性常数 K_1 值继续下降, 直到某一临界值(在我们的实验中, $x_c \sim 1.1$) 时, 开始转变为平面易磁化型.

在对 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 样品的离子取代的研究中曾发现取代离子所占据的位置与取代量有关系. Bertaut 等人^[9]发现当用 Al^{3+} 来取代 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中的 Fe^{3+} 离子时, Al^{3+} 首先进入 $2a$ 晶位, 然后再随取代量的增加而进入 $12k$ 晶位. 这一现象也为 Rensen 等人^[10]的 Mössbauer 实验所证实. Kreber 与 Gonser^[8]曾研究了 Co^{2+} - Ti^{4+} 取代的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 Mössbauer 谱, 也发现 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子在 M 型结构中占有的位置与加入量 x 有关. 由于取代离子进入不同的位置所产生的对材料磁性的影响也不同, 因而结合我们的实验结果, 我们认为上述离子分布的模型解释是合理的. 这里应当指出的是, 在文献 [8] 的研究中, 作者对 $\text{BaFe}_{11}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ 样品所做的 Mössbauer 谱的分析使他们得出结论认为 $12k$ 晶位中的 Fe^{3+} 离子并未被 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子所置换, 这是与我们的实验以及文献 [1] 对转矩曲线分析所得到的结论是相矛盾的. 但是, 如果对文献 [8] 中的表 3、表 4 及图 4 进行仔细的研究, 我们可以发现他们所得出的结论是值得商榷的. 在理想情况下, 如果当 $x = 0.5$ 时 $12k$ 座中的 Fe^{3+} 离子未被 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子所取代, 则 $12k$ 座中 Fe^{3+} 离子的相对占据数应为 55%. 它们在高于居里点 T_c 的温度下测得 $12k$ 晶座的相对面积为 $(50 \pm 6)\%$; 而从室温下测定为 $60 \pm 3\%$. 由于他们在对室温谱进行拟合时没有把 $2b$ 座的谱线考虑进去, 因而必然会导致 $12k$ 的相对面积的增大, 因此, 有关 $12k$ 座中的 Fe^{3+} 离子未被 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子置换的结论是不可靠的. Химич 等人^[11]曾对 $\text{SrCo}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$ 材料进行了 Mössbauer 谱的测定, 认为 $12k$ 中的部分 Fe^{3+} 离子已被 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子所取代.

2. $\text{BaFe}_{12-x}[\text{Nb}_{1/3}\text{Cu}_{2/3}]_x\text{O}_{19}$ 系列

图 5 与图 6 为 Cu^{2+} - Nb^{5+} 离子取代量 x 对样品的 σ 及 K_1 的影响. 由图可知, 在整个所研究的成份范围内 σ 值基本上保持不变而略呈增大的趋势. K_1 值则随 x 的增加而单调地下降. 对一固定的 x 值而言, σ 及 K_1 值随温度下降而近乎线性增长. 比较图 6 与图 4 我们可看出, 由于 Cu^{2+} - Nb^{5+} 离子的加入所引起的 K_1 值的下降, 要比 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子所引起的 K_1 值的下降平缓得多. 这是由于离子本身的特性及分布上的差异所引起的. Cu^{2+} 离子的自旋量子数为 $1/2$, 按照单离子各向异性理论, 它对各向异性没有贡献. 因而, Nb^{5+} - Cu^{2+} 离子进入 M 型六角点阵中的主要效应是减少了被取代的 Fe^{3+} 离子 ($S = 5/2$) 对 K_1 的贡献, 同时改变了原先各晶位之间的间接交换作用.

根据上面对 Co^{2+} - Ti^{4+} 离子取代所作的类似分析, 我们可以认为当两个 Cu^{2+} 离子与一个 Nb^{5+} 离子取代三个 Fe^{3+} 离子时, Nb^{5+} 离子由于具有高价电性而占有一个 $4f_2$ 晶位. 而另两个 Cu^{2+} 离子则分别占据另一个 $4f_2$ 晶位与邻近的 $12k$ 晶位. 这样一种离子分布的模型可以解释 σ 随 x 有缓慢增加趋势的实验事实.

Kojima 等人^[12]在早期的实验中曾用 Nb^{5+} - Zn^{2+} 离子来取代多晶 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 材料中的 Fe^{3+} 离子. 在低浓度的取代下, 其饱和磁化强度 σ_s 随取代量 x 增加而增加, 而单轴各向异性常数 K_1 则随 x 增加而下降, 这与我们这里 Nb^{5+} - Cu^{2+} 离子取代的结果是十分相近

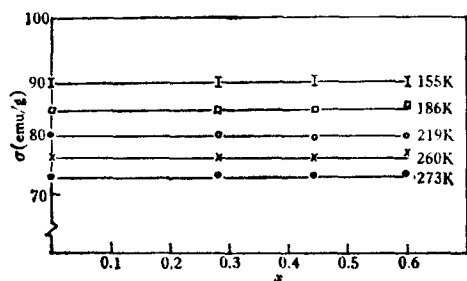


图 5

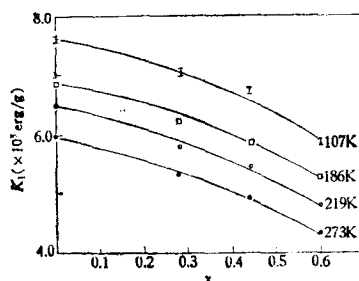


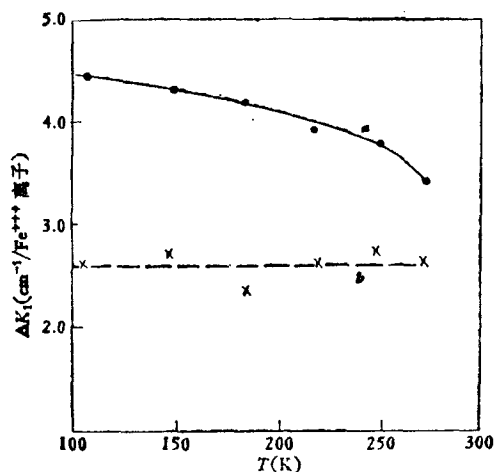
图 6

的,特别是 K_1 值随 x 的下降率在数值上符合得很好。这同样说明, $\text{Nb}^{5+}-\text{Cu}^{2+}$ 离子在实质上只是起了非磁性离子的作用。

因此,我们可以把由于取代离子所引起的单轴各向异性常数的变化 ΔK_1 表示成

$$\Delta K_1 = \Delta K_1^i + \Delta K_1^j \quad (1)$$

这样两项之和。其中 ΔK_1^i 表示代入的离子的单离子各向异性的贡献;而 ΔK_1^j 有三种来源,它表示由于部分 Fe^{3+} 离子被取代后而使得这些 Fe^{3+} 离子原有的单离子各向异性贡献,磁偶极相互作用的贡献以及点阵对称性的贡献等发生变化而导致改变材料的单轴各向异性。对于 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子取代而言,(1)式右边两项的变化均存在;而对 $\text{Nb}^{5+}-\text{Cu}^{2+}$ 离子而言,则可以认为只存在第二项的贡献,图 7 为我们实验中所测得的 $\text{BaFe}_{10.64}\text{Co}_{0.68}\text{Ti}_{0.68}\text{O}_{19}$ 和 $\text{BaFe}_{11.4}(\text{Nb}_{1/3}\text{Cu}_{2/3})_{0.6}\text{O}_{19}$ 单晶样品的 ΔK_1 随温度 T 变化的关系。为比较方便起见,这里 ΔK_1 的单位已折算成 cm^{-1}/Fe 离子,表示 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中每被置换一个 Fe^{3+} 离子所引起的单轴各向异性的变化。对于 $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子取代的情况,其 ΔK_1 随温度 T 下降而增加,这是与 Co^{2+} 离子的单离子各向异性贡献相符的。值得注意的是,对于 $\text{Nb}^{5+}-\text{Cu}^{2+}$ 离子取代情况,在我们的实验温度范围内其 ΔK_1 不随温度 T 而变(对于其它的取代量 x 其 ΔK_1-T 关系相同)。由于缺少低温下的数据,目前还难于对此现象作出解释。为此,扩展温度测量范围及进一步研究其它离子取代对 K_1 的影响的温度变化规律将是必要的。

图 7 单晶样品的 ΔK_1 随温度 T 的变化关系

a 为 $\text{BaFe}_{10.64}\text{Co}_{0.68}\text{Ti}_{0.68}\text{O}_{19}$;

b 为 $\text{BaFe}_{11.4}(\text{Nb}_{1/3}\text{Cu}_{2/3})_{0.6}\text{O}_{19}$;

下下降而增加,这是与 Co^{2+} 离子的单离子各向异性贡献相符的。值得注意的是,对于 $\text{Nb}^{5+}-\text{Cu}^{2+}$ 离子取代情况,在我们的实验温度范围内其 ΔK_1 不随温度 T 而变(对于其它的取代量 x 其 ΔK_1-T 关系相同)。由于缺少低温下的数据,目前还难于对此现象作出解释。为此,扩展温度测量范围及进一步研究其它离子取代对 K_1 的影响的温度变化规律将是必要的。

张鸿才同志和 77 届毕业生钟建辉、罗乐等同志参加了本文部分工作,作者谨表感谢。

参 考 文 献

- [1] F. K. Lotgering, U. Enz and J. Smit, *Philips Res. Rep.*, **16**(1961), 441.
- [2] D. J. De Bitetto, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 3482.

- [3] J. Z. Liu, M. Lu, T. Z. Jing, Z. J. Wang and H. R. Zhai, FERRITES, Proc. of ICF3, (1980), Japan, 350.
- [4] H. R. Zhai, J. Z. Liu and M. Lu, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 2323.
- [5] H. Kojima, K. Goto and C. Miyakawa, FERRITES, Proc. of ICF3, (1980), Japan, 335.
- [6] E. W. Gorter, *Proc. IEE.*, **104B**(1957), 255.
- [7] F. K. Lotgering, P. R. Locher and R. P. van Staple, *J. Phys. Chem. Solids*, **41**(1980), 481.
- [8] E. Kreber and U. Gonser, *Applied Phys.*, **10**(1976), 175.
- [9] E. F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet and S. Pickart, *J. Physique*, **20**(1959), 404.
- [10] J. G. Rensen, J. A. Schalkes and J. S. van Wieringen, *J. Physique*, C1-supplement **32**(1971), 924.
- [11] Т. А. Химич, В. Ф. Белов, М. Н. Шипко, Е. В. Корнеев, *ЖЭТФ*, **57**(1969), 396.
- [12] H. Kojima and K. Haneda, FERRITES, Proc. of ICF 1, (1970), Japan, 380.

STUDY OF SUBSTITUTION OF Fe^{3+} IONS IN $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ CRYSTAL BY $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ AND $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$ IONS

LIU JI-ZHE LU MU HAN SHI-YING ZHAI HONG-RU

(Department of Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

In this paper, we studied the substitution of Fe^{3+} ions in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ crystal by $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ and $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$ ions. Two systems of single crystals of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ (with $x=0, 0.04, 0.09, 0.13, 0.27, 0.68$) and $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Nb}_{1/3}\text{Cu}_{2/3})_x\text{O}_{19}$ (with $x=0, 0.28, 0.44, 0.60$) were grown from Bi_2O_3 melts. Magnetization σ and anisotropy constant K_1 of the above samples were measured in the temperature range of 100—300K. For the substitution with $\text{Co}^{2+}-\text{Ti}^{4+}$ ions, it was found that when $x=0.09$ σ and K_1 increased slightly with x at the beginning and decreased rapidly when $x > 0.09$ until $K_1 \rightarrow 0$ at $x \simeq 1.1$. In the case of substitutions with $\text{Cu}^{2+}-\text{Nb}^{5+}$, the σ value was nearly the same in the studied compositions and showed a slightly increasing trend with increasing x ; while K_1 decreased monotonously with x . Our results were qualitatively discussed with the model of site occupation of substitution ions in the M-type hexagonal ferrite.