

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.2:539.172

ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
В АЛЮМИНИЙЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСАФЕРРИТАХ БАРИЯ

Ш. Ш. Башкиров, А. Б. Либерман, Ча Хо Сен, Е. Г. Грошев

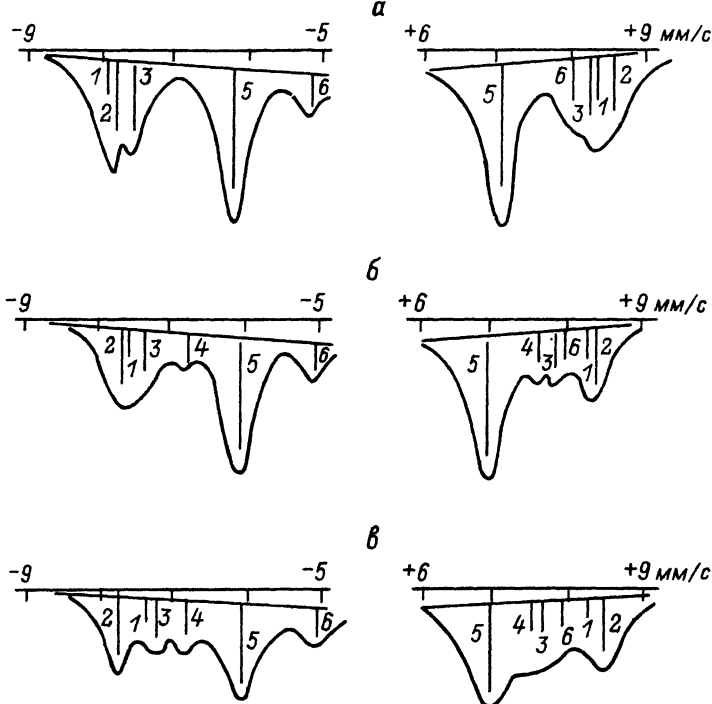
Гексагональные ферриты со структурой магнетоплюмбита в настоящее время детально исследуются с помощью мессбауэровской спектроскопии [1, 2]. Наличие пяти кристаллографически неэквивалентных положений для ионов железа: $2a$, $4f_2$, $12k$ — октаэдры, $4f_1$ — тетраэдры и $2b$ — тригональная бипирамида приводит к существованию достаточно сложной магнитной структуры в таких кристаллах. Замещение же части магнитных ионов железа диамагнитными (галлия, индия, алюминия и др.) вызывает возникновение различных видов коллинеарного и неколлинеарного магнитного упорядочения в зависимости от места локализации и концентрации замещающих катионов. Это и вызывает большой интерес к изучению замещенных систем [3, 4]. Однако сложный характер мессбауэровских спектров может приводить к неоднозначной интерпретации результатов.

Так, например, комплексные исследования алюминийзамещенных гексаферритов бария, проведенные авторами [3], показали, что с ростом замещения наблюдается плавное уменьшение намагниченности насыщения и значений локальных магнитных полей на ядрах ионов железа для всех пяти неэквивалентных положений ионов металла в решетке феррита с сохранением всех особенностей спектров, характерных для незамещенных гексаферритов бария. С учетом кристаллической структуры, числа и характера обменных связей это интерпретировалось как равномерное размещение ионов алюминия по $2a$ -, $4f_1$ - и $12k$ -позициям при $x < 5$.

Однако это удивительно, поскольку ионы алюминия обладают различной энергией предпочтения к тетра- и октаэдрам. Для решения вопроса о преимущественном распределении ионов алюминия по позициям гексагонального феррита нами были использованы для мессбауэровских исследований образцы, приготовленные из монокристаллов системы $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ ($x = 0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4.5$).

Мессбауэровские спектры ряда образцов приведены на рисунке. Видно, что с ростом замещения начинается неравномерное уширение линий спектра и уменьшение локальных магнитных полей для ряда подрешеток. (При замещении $x = 4.5$ разрешение отдельных компонент спектра практически отсутствует). Отличительной особенностью спектров замещенных образцов является возникновение дополнительного секста со значением локального магнитного поля порядка 450 кЭ уже при замещениях $x = 1$ (см. рисунок). С ростом замещения наблюдается рост интенсивности этой подрешетки. Значения локальных магнитных полей и интенсивности компонент спектра при комнатной температуре приведены в таблице.

Такие изменения вида спектров могут быть объяснены, если предположить, что при малых замещениях ионы алюминия первоначально локализируются в $2a$ -узлах. В этом случае подрешетка $4f_1$ будет разделяться на позиции, имеющие в ближайшем окружении магнитные $4f_1$ или диамагнитные $4f_1'$ ионы в $2a$ -



Крайние линии мессбауэровских спектров образцов системы $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ при $T = 296$ К. $x = 0$ (а), 1 (б), 1.5 (в).

Подрешетки: 1 — 2а, 2 — 4f₂, 3 — 4f₁, 4 — 4f₁', 5 — 12к, 6 — 2б.

позициях. В последнем случае величина локального магнитного поля будет существенно меньше из-за полного разрыва сильной обменной связи 2а—О—4f₁. Предполагая статистическое распределение ионов алюминия по 2а-позициям из относительной интенсивности подрешеток 4f₁ и 4f₁' можно оценить концентрацию ионов в подрешетке 2а. При статистическом распределении относительные вероятности отдельных подрешеток задаются в виде

$$P(n, y) = C_N^y y^n (1 - y)^{N-n}, \quad (1)$$

Мессбауэровские параметры образцов системы $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ при $T = 296$ К

	Состав x	12к	4f ₂	4f ₁	4f ₁ '	2а	2б
Поля H, кЭ	0	412	513	493	—	508	409
	1	404	501	463	450	484	406
	1.5	405	502	459	439	481	402
	2	402	496	450	429	468	397
	2.5	393	484	440	408	459	391
	3	385	472	430	392	449	385
Отн. интенсивности j/j 4f ₂	0	0.68	1	1	—	1	1
	1	0.87	1	0.64	0.35	0.51	1
	1.5	0.66	1	0.5	0.5	0.25	1
	2	0.55	1	0.28	0.64	0.16	1
	2.5	0.67	1	0.21	0.29	0.15	1
	3	0.76	1	0.21	0.29	0.14	1

где n — число соседней ионов в концентрации $y = x/x(2a)$ в N ближайших узлах. Подрешетка $4f_1$ имеет три ближайших соседа из $2a$ -подрешетки, т. е. $N = 3$. Тогда для концентрации алюминия $x = 1.5$ относительные интенсивности подрешеток $4f_1$ и $4f_1'$ должны составлять 0.5, поэтому $P(3, y) = 0.5$, отсюда из выражения (1) следует $0.5 = (1-y)^3$ или $y = 0.79$. Это соответствует содержанию железа в $2a$ -узлах, равному 0.21, и хорошо совпадает с экспериментально определенной величиной 0.25. Аналогичное согласие наблюдается и для других замещений.

Это показывает, что в диапазоне малых замещений до значения $x < 2$ наблюдается преимущественное замещение алюминия в $2a$ -узлы шпинельного блока. При дальнейшем увеличении концентрации алюминия наблюдается заметное уменьшение интенсивностей линий подрешеток $4f_1$ и $4f_1'$, что может являться свидетельством размещения алюминия в данных узлах.

Таким образом, в исследованных ферритах наблюдается последовательное размещение ионов алюминия сначала в $2a$ -узлах, а затем и в $4f_1$ -узлах шпинельного блока с почти полным замещением диамагнитными ионами первых (см. таблицу).

Столь высокая концентрация диамагнитных ионов в $2a$ -узлах приводит к разрыву основных обменных связей между элементарными ячейками вдоль оси C и, как следствие, к сильному магнитному разупорядочению в данных ферритах при $x > 3$.

Список литературы

- [1] Melzer K., Martin A. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V. 107. P. 163—167.
- [2] Melzer K., Suwalski J., Lukasiak M. // Phys. St. Sol. (a). 1990. V. 118. P. 35—38.
- [3] Albanese G., Asti G., Batti P. // Nuovo Cimento. 1968. V. 58. P. 467.
- [4] Башкиров Ш. Ш., Либерман А. Б., Синявский В. И. Магнитная микроструктура ферритов. Казань, КГУ, 1978. С. 104.

Казанский государственный университет
им. Ульянова (Ленина)

Поступило в Редакцию
21 мая 1991 г.

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА И ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ШПИНЕЛЯХ СИСТЕМЫ $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$

Р. К. Губайдуллин, Т. Г. Аминов

Ранее [1] методом гамма-резонансной (ГР) спектроскопии нами было показано, что в системе $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ в области $x > 0.5$ ионы Fe^{3+} наряду с локализацией в тетраэдрических (А) позициях проявляют определенную склонность к размещению и в октаэдрических (В) позициях. При этом ионы Fe (В) находятся в неэквивалентных в магнитном отношении положениях. Возникновение данной неэквивалентности связано, на наш взгляд, с различием в числе магнитных соседей в ближайшем окружении ионов Fe (В) ввиду нахождения ионов меди в диамагнитной $3d^{10}$ -конфигурации.

В случае диамагнитного разбавления шпинели ионами меди конкуренция между обменными А—В- и В—В-взаимодействиями может привести к отклонению магнитных моментов ионов Fe (В) от коллинеарного упорядочения. Это обус-