

Ю. З. НОЗИК, Ю. В. ЛИПИН, академик Н. В. БЕЛОВ

ОБ УЧАСТИИ ВАНАДИЯ В КОСВЕННОМ ОБМЕННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В ВИСМУТ-КАЛЬЦИЙ-ВАНАДИЕВЫХ ФЕРРИТАХ-ГРАНАТАХ

Предположение об участии в обменном взаимодействии ионов V^{5+} , входящих в кристаллическую решетку ферритов-гранатов состава $M_{3-2x}Ga_{2x}Fe_{3-x}V_xO_{12}$ ($M \equiv Y, Bi$), было выдвинуто в ⁽¹⁾, но несмотря на широкую дискуссию ⁽²⁻⁴⁾, не нашло до настоящего времени прямого экспериментального подтверждения. Разбираемое предположение базируется на известном факте ⁽⁵⁻⁷⁾, что по мере замещения ионов Fe и Bi ионами V и Ca температура Кюри (T_K) получаемого граната снижается значительно медленнее, чем это следует из априорных расчетов по схеме Джилио ⁽⁸⁾. В то же время, соответствующее уменьшение намагниченности достаточно хорошо коррелирует с рассчитываемым уменьшением числа $Fe_{тетр} - Fe_{окт}$ -взаимодействий в данной системе. Расхождение между вычисленной и измеренной T_K наблюдается во всем интервале изменения x от 0 до 1,5 и увеличивается с ростом содержания ионов V^{5+} в системе. Для $x = 1,5$ эта разница максимальна и составляет почти 100°.

Кристаллическая структура висмут-кальций-ванадиевых ферритов-гранатов достаточно хорошо изучена. По рентгеновским ⁽⁹⁾ и нейтронографическим ⁽¹⁰⁻¹²⁾ данным развернута формула этих ферритов записывается в виде $\{Bi_{3-2x}Ca_{2x}\}[Fe_2](Fe_{3-x}V_x)O_{12}$, где в фигурных скобках — атомы в додекаэдрических (к.ч. 8), в квадратных скобках — атомы в октаэдрических (к.ч. 6), а в круглых скобках — атомы в тетраэдрических (к.ч. 4) положениях федоровской голоэдрической группы $O_h^{40} - Ia3d$. Для дальнейшего суждения о роли ванадия в косвенном обменном взаимодействии существенно подчеркнуть, что малые ($r = 0,4 \text{ \AA}$) ионы V^{5+} занимают в структуре статистически только тетраэдрические позиции. Если ионы ванадия участвуют в косвенном обменном взаимодействии, это должно привести к изменению плотности $3d$ -электронов в тех атомах Fe^{3+} , которые находятся в тетраэдрических позициях. Это обстоятельство следует учитывать при анализе дифракционной картины магнитного рассеяния нейтронов.

В нашем нейтронографическом исследовании системы $Bi_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{3-x} \cdot V_xO_{12}$ поликристаллические образцы составов $x = 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5$ были приготовлены по обычной керамической технологии. Нейтронограммы снимались при длине волны монохроматических нейтронов $\lambda = 1,00 \text{ \AA}$ без и с применением насыщающего магнитного поля, параллельного нормали к отражающим плоскостям, для выделения магнитного вклада.

Интенсивность магнитного рассеяния без учета поглощения и тепловых колебаний атомов выражается формулой

$$I_{\text{маг}} = KjpF_{\text{маг}}^2,$$

K — константа, характеризующая геометрию прибора, j — множитель поворачиваемости, p — фактор интегральности, $F_{\text{маг}}$ — структурный фактор магнитного рассеяния. Для кристаллов кубической симметрии со случайной ориентацией магнитных доменов относительно кристаллографических осей

$$F_{\text{маг}} = \frac{2}{3} \cdot 0,539 \cdot 10^{-12} S f(\sin \theta / \lambda),$$

x	a (Å)	Ионы в тетраэдрической позиции	$\frac{I_{\text{маг}}(211)}{I_{\text{маг}}(321)}$	x	a (Å)	Ионы в тетраэдрической позиции	$\frac{I_{\text{маг}}(211)}{I_{\text{маг}}(321)}$
1,0	12,534	$V_{1,0}Fe_{2,0}$	1,62	1,3	12,493	$V_{1,3}Fe_{1,7}$	1,54
1,1	12,520	$V_{1,1}Fe_{1,9}$	1,57	1,4	12,479	$V_{1,4}Fe_{1,6}$	1,43
1,2	12,506	$V_{1,2}Fe_{1,8}$	1,57	1,5	12,465	$V_{1,5}Fe_{1,5}$	1,29

где S — эффективное спиновое квантовое число (для иона трехвалентного железа $S = 5/2$), f — форм-фактор, учитывающий угловую зависимость магнитного рассеяния нейтронов.

Установление величины магнитного форм-фактора непосредственно из данных обычного нейтронографического эксперимента затруднено наличием многочисленных погрешностей, связанных с недостаточным знанием химического состава, стехиометрии, структуры и т. п. Поэтому существенна та особенность структуры граната, что в отражении с индексами (211) и (321) дают магнитный вклад только катионы, расположенные в тетраэдрических позициях. Это благоприятное обстоятельство можно использовать для анализа форм-фактора ионов железа в тетраэдрических позициях, так как

$$I_{\text{маг}}(211)/I_{\text{маг}}(321) \sim f^2(211)/f^2(321).$$

В табл. 1 приводятся результаты измерения этого отношения для разных составов исследуемой системы. Теоретически вычисленное значение $I_{\text{маг}}(211)/I_{\text{маг}}(321) = 1,67$ не должно изменяться при изменении x , если ионы ванадия в системе диамагнитны. Однако, как видно из таблицы, это отношение заметно уменьшается с увеличением относительного числа ионов ванадия в тетраэдрической позиции. Этот факт можно интерпретировать как «оттягивание» ванадием части электронов с $3d$ -оболочки Fe^{3+} . Объяснение уменьшения $f(211)/f(321)$ более медленным, чем принятое для Fe^{3+} , спаданием форм-фактора, противоречит наблюдаемому факту уменьшения параметра решетки (¹³) с ростом x .

Мы не приводим здесь анализ данных нейтронной дифракции с точки зрения количественной оценки участия ванадия в косвенном обменном взаимодействии по цепочке $Fe-O-V-O-Fe$. Заметим в заключение, что в пользу возможного участия ванадия в косвенном обменном взаимодействии говорят данные рентгеноспектрального анализа (¹⁴), которые оправдывают предположение о том, что кроме основного состояния со спином, равным нулю, ионы ванадия имеют в этой системе состояние со спином, не равным нулю.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Смоленский, В. П. Поляков, ФТТ, 6, 2556 (1964). ² О. Б. Проскуряков, М. М. Венецкий, Н. Н. Парфенова, Неорганические материалы, 3, 744 (1967). ³ Б. Е. Рубинштейн, Г. Н. Галактионова, ФТТ, 9, 179 (1967). ⁴ В. П. Поляков, ФТТ, 9, 2830 (1967). ⁵ Г. А. Смоленский, В. П. Поляков, В. М. Юдин, Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 1396 (1961). ⁶ S. Geller, G. P. Espinosa et al., Appl. Phys. Lett., 3, 60 (1963). ⁷ S. Geller, G. P. Espinosa et al., J. Appl. Phys., 35, 570 (1964). ⁸ M. A. Gilileo J. Phys. Chem. Sol., 13, 33 (1960). ⁹ Е. Л. Духовская, Ю. Г. Саксонов, ФТТ, 10, 3308 (1968). ¹⁰ В. П. Плахтий, Г. П. Гордеев и др., ФТТ, 9, 2247 (1967). ¹¹ Е. Л. Духовская, Ю. В. Липин, Ю. З. Нозик, Кристаллография, 15, 1247 (1970). ¹² Е. Л. Духовская, Ю. В. Липин, Ю. З. Нозик, Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук, № 4, 88 (1970). ¹³ Е. Л. Духовская, Ю. Г. Саксонов, ФТТ, 13, 232 (1971). ¹⁴ А. П. Никольский, В. Я. Дубоссарская, С. С. Горелик, ФТТ, 9, 2311 (1967).