УДК 538.22

А. Н. ГОРЯГА, Л. А. СКИПЕТРОВА

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ V^{3+} В ФЕРРИТАХ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Известно, что ионы $V^{3+}(3d^2)$ в силу своей электронной конфигурации могут располагаться в соединениях со структурой шпинели только в октаэдрических узлах (В-узлы), где кристаллическое поле имеет тригональную симметрию. Согласно теории кристаллического поля у ионов переходных металлов с четным числом d-электронов орбитальный триплет T_{2g} расщепляется тригональным полем таким образом, что основным состоянием является орбитальный синглет. Следовательно, для иона V_B^{3+} основным состоянием должен быть синглет $^3A_2$, что подтверждается экспериментами по парамагнитному резонансу [1]. В этом случае у ионов V^{3+} орбитальный момент должен быть полностью заморожен и, следовательно, ферриты-ванадаты не должны обладать как большой магнитострикцией, так и большой магнитной анизотропией. Однако Бляссе [2] считает, что введение ионов V^{3+} в ферриты со структурой шпинели будет влиять на их магнитную анизотропию так же, как и введение ионов $Co^{2+}(3d^7)$, у которых в кристаллическом поле тригональной симметрии основным состоянием является орбитальный дублет ^3E_g.

Представляло интерес провести такие исследования ферритов-ванадатов, которые позволили бы выяснить характер магнитного состояния ионов V_B^+ и вклад от этих ионов в магнитную анизотропию ферритов. С этой целью необходимо было бы исследовать монокристаллические образцы. Однако процесс получения не только моно-, но и поликристаллических ферритов-ванадатов довольно сложен, так как ион V^{3+} химически неустойчив. В настоящей работе были проведены исследования поликристаллических образцов системы $NiFe_{2-x}V_xO_4$, где $x=0{,}00$; 0,25; 0,50; 0,67; 0,80; 1,00. Более высокое замещение ионов Fe^{3+} ионами V^{3+} было нецелесообразным, так как согласно результатам работы [3] начиная с состава $x=1$ ионы Ni^{2+} выходят в тетраэдрические А-места, где основным состоянием у них становится орбитальный триплет и, следовательно, они будут оказывать существенное влияние на магнитную анизотропию ферритов. Таким образом, в выбранных нами составах, кроме ионов V^{3+}, все другие магнитные катионы (Fe_A^{3+}, Fe_B^{3+}, Ni_B^{2+}) будут иметь основным состоянием орбитальный синглет, т. е. вклад от них в магнитную анизотропию будет мал.

Синтез образцов был проведен по керамической технологии. В качестве исходных материалов были взяты следующие окислы: Fe_2O_3, NiO, V_2O_3. Окись V_2O_3 была восстановлена из V_2O_5 путем нагревания порошка до 1000°С в атмосфере водорода. Отжиг и окончательное спекание образцов проводились в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. в течение 10 ч при температуре 1100°С. Рентгенофазовый анализ, проведенный при

комнатной температуре, показал, что все образцы представляют собой однофазные шпинели.

Для того чтобы выяснить, каков вклад от ионов V^{3+} в магнитную анизотропию, мы воспользовались формулой

$$|K_{эфф}| = 4\pi I_s H_c, \quad (1)$$

где I_s — самопроизвольная намагниченность; H_c — коэрцитивная сила. Поэтому для всех исследованных образцов нами были определены значения I_s и H_c и по формуле (1) для $T=80$К вычислены эффективные значения константы магнитной анизотропии $|K_{эфф}|$ (см. табл.).

Катионное распределение и эффективное значение константы магнитной анизотропии $|K_{эфф}|$ при 80 К для образцов системы $NiFe_{2-x}V_xO_4$

x	Катионное распределение	$\|K_{эфф}\|\cdot10^{-3}$, эрг/см³
0,00	$Fe[NiFe]O_4$	64±3
0,25	$Fe[NiFe_{0,75}V_{0,25}]O_4$	18±1
0,50	$Fe[NiFe_{0,5}V_{0,5}]O_4$	47±3
0,67	$Fe[NiFe_{0,33}V_{0,67}]O_4$	73±4
0,80	$Fe[NiFe_{0,2}V_{0,8}]O_4$	102±5
1,00	$Fe[NiV]O_4$	330±16

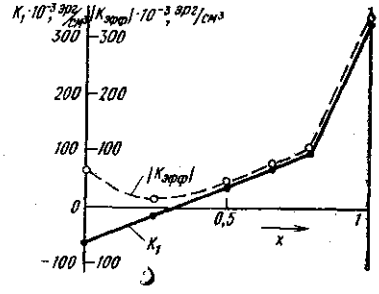
Из сравнения полученных нами при 80К значений $|K_{эфф}|$ для $NiFe_2O_4$ со значениями $K_1=-87\cdot10^{+3}$ эрг/см³ работы [4] для монокристаллического образца никелевого феррита видно, что наша величина $|K_{эфф}|$ близка к абсолютному значению к величине $|K_1|$. На основании этого мы считаем, что полученные значения $K_{эфф}$ для образцов системы $NiFe_{2-x}V_xO_4$ заслуживают внимания.

Из таблицы и рисунка видно, что по мере увеличения содержания ионов V^{3+} $|K_{эфф}|$ сначала уменьшается, а потом растет. Известно, что вклад в магнитную анизотропию от ионов Fe_B^{3+} имеет отрицательный знак, а от ионов Fe_A^{3+} — положительный и в 2 раза меньше, чем от ионов Fe_B^{3+} Что касается ионов Ni_B^{2+}, то от них вклад в магнитную анизотропию мал и, как правило, им пренебрегают. Из катионного распределения системы $NiFe_{2-x}V_xO_4$ видно, что с увеличением x количество ионов Fe^{3+} в тетраэдре остается постоянным (см. табл.). Следовательно, изменение величины $|K_{эфф}|$ вызвано изменением катионного состава в В-подрешетке. Если бы характер зависимости $|K_{эфф}|(x)$ был обусловлен только уменьшением количества ионов Fe_B^{3+}, то это привело бы к тому, что рост $K_{эфф}(x)$ имел бы место для составов с $x\approx0,50$. Однако в системе $NiFe_{2-x}V_xO_4$ рост $|K_{эфф}|$ имеет место для составов с

$x \geqslant 0{,}50$. На основании этого мы считаем, что на характер зависимости $|K_{эфф}|(x)$ оказывают существенное влияние и ионы V_B^{3+}. Таким образом, можно сделать вывод, что вклад в магнитную анизотропию от ионов V_B^{3+} имеет положительный знак и по порядку величины равен вкладу от ионов Fe^{3+}.

Основываясь на том, что вклад в магнитную анизотропию от ионов V_B^{3+} мал, мы пришли к заключению, что в кристаллическом поле тригональной симметрии октаэдрического комплекса у ионов V^{3+} орбитальный триплет расщепляется таким образом, что низшим становится орбитальный синглет, т. е. полученные нами результаты находятся в согласии с выводами теории кристаллического поля.

Если принять во внимание, что при произвольной ориентации поля и при отсутствии внешних напряжений для поликристаллических образцов $|K_{эфф}| \sim K_1$ [5], то можно построить зависимость $K_1(x)$ для образцов нашей системы (см. рис.). Видно, что эта зависимость носит линейный характер и изменение знака происходит в области составов $x \simeq 0{,}35$.



Зависимость констант магнитной анизотропии $|K_{эфф}|$ и K_1 от содержания ионов V^{3+} в системе $NiFe_{2-x}V_xO_4$ при 80 K

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, т. 1. М., 1972.
2. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. М., 1968.
3. Blasse G., Gorter E. «J. Phys. Soc., Japan», 1962, 17, (B—1) 176.
4. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М., 1962.
5. Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971.

Кафедра
общей физики для естественных фак-тов

Поступила в редакцию
24.09.78