

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-

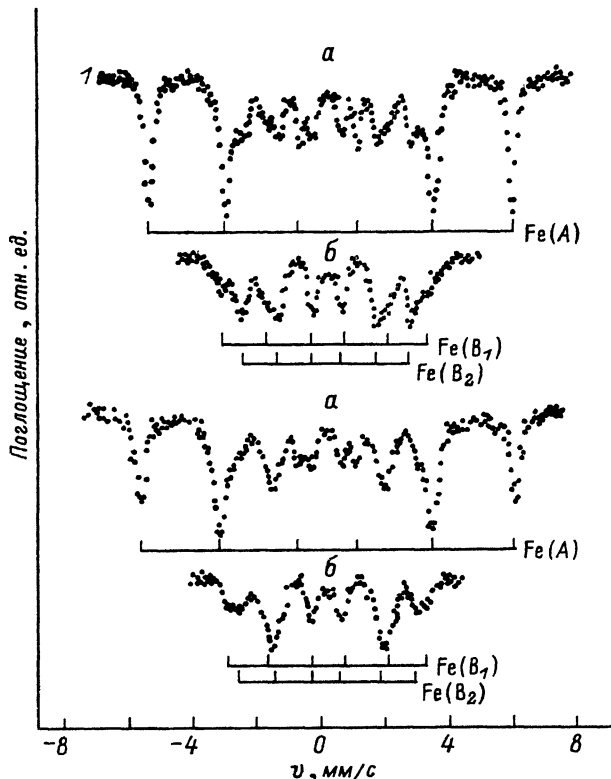


Рис. 1. ГР спектры шпинели с $x=0.95$ при 78 К в магнитном поле $H_0=0$ (1) и 14 кЭ (2).

Направление H_0 перпендикулярно K_0 . а — полный спектр; б — подспектр, обусловленный ионами железа в В-позициях.

ловлено тем обстоятельством, что при почти полном отсутствии межподрешеточного обменного взаимодействия ионы Fe (B) связаны в основном только с ионами хрома, находящимися в тех же позициях, посредством 90° обменного взаимодействия Fe (B)—S—Cr (B), которое, согласно [2], имеет антиферромагнитный характер. На данное взаимодействие накладывается более слабое 180° ферромагнитное катион—анион—катион взаимодействие между этими же ионами.

С целью установления характера ориентации магнитных моментов ионов Fe (B) нами было проведено мессбауэровское исследование полукристаллического образца шпинели с концентрацией $x=0.95$. Методика исследования основывалась на использовании внешнего магнитного поля H_0 , ориентированного относительно пучка γ -квантов как в продольном ($H_0=7$ кЭ), так и в поперечном ($H_0=14$ кЭ) направлениях. ГР спектры снимались при температуре 78 К с источником Co^{57} в матрице палладия.

На рис. 1, 2 представлены ГР спектры шпинели с $x=0.95$ при различных условиях эксперимента. Подспектры, обусловленные ионами Fe (B), получены в результате вычитания из полного спектра секстета, соответствующего ионам Fe (A).

Характер магнитного упорядочения ионов Fe (B) определялся путем сопоставления результирующих сверхтонких полей $H_{рез}$ на ядрах ионов Fe во внешнем магнитном поле с соответствующими величинами эффективного магнитного поля $H_{эфф}$ при $H_0=0$ на основании соотношения

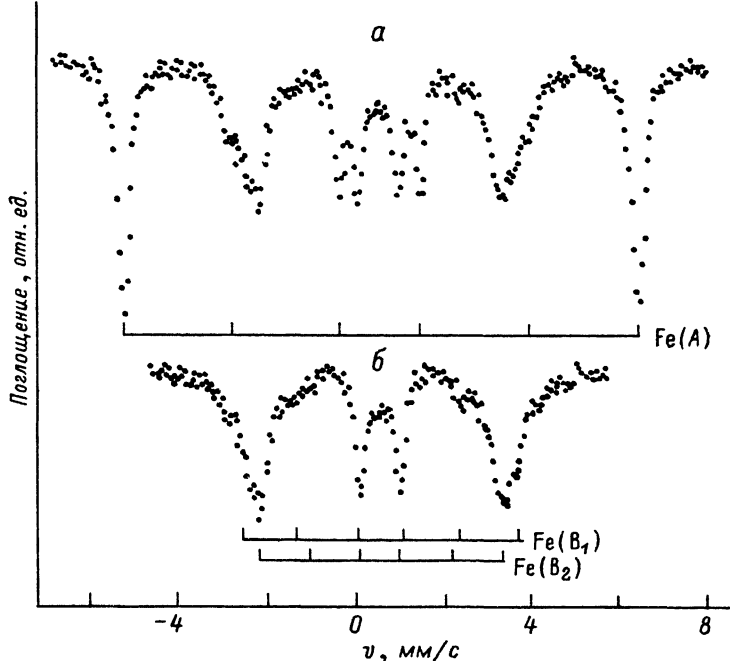


Рис. 2. ГР спектр шпинели с $x = 0.95$ при 78 К в продольном магнитном поле $H_0 = 7$ кЭ ($H_0 \parallel K_y$).
 а — полный спектр; б — подспектр, обусловленный ионами железа в В-позициях.

$$H_{\text{рез}}^2 = H_0^2 + H_{\text{эфф}}^2 - 2H_0H_{\text{эфф}} \cos \vartheta,$$

где ϑ — угол между направлением магнитных моментов и полем H_0 . При расчетах спектров также учитывались интенсивности линий 2 и 5, величины которых зависят от ориентации магнитных моментов ионов Fe относительно направления распространения γ -квантов.

Анализ спектров показал, что направление магнитных моментов ионов Fe (B) зависит от числа магнитных соседей в их ближайшем катионном окружении. Для случая окружения из 5 ионов Cu и 1 иона Fe в А-позициях (положение B_1) $\mu_{\text{Fe}(B)}$ составляет угол $50 \pm 15^\circ$ с направлением общей намагниченности шпинели, обусловленной в основном ионами Cr (B), в то время как для чисто диамагнитного окружения (положение B_2) в пределах ошибки эксперимента наблюдается антипараллельная ориентация магнитных моментов ионов Fe (B) и Cr (B). Наличие в ГР спектре в продольном магнитном поле (рис. 2) линий 2 и 5 незначительной интенсивности, соответствующих ионам Fe (A) и Fe (B_2), по-видимому, свидетельствует о неполной поляризации образца в приложенном поле. Таким образом, поведение магнитных моментов ионов Fe (B) согласуется со статистической моделью Розенцвейга [3], согласно которой отклонение магнитных моментов ионов железа от коллинеарного расположения зависит от статистического распределения диамагнитных ионов в их ближайшем катионном окружении.

Для шпинелей с меньшей концентрацией ионов меди ($0.5 < x < 0.8$) линии, обусловленные ионами Fe (B), не разрешаются в спектрах. Однако наблюдающаяся асимметрия внешних линий спектров в этой области замещений, в частности при 298 К, свидетельствует о наличии магнитно-неэквивалентных положений для ионов Fe (A). На наш взгляд, это связано с различием в ближайшем окружении данных ионов вследствие локализации части ионов железа в В-

позициях. Следует отметить, что указанная асимметрия внешних линий спектра, соответствующих ионам Fe (A), характерна и для шпинели с $x = 0.9$, для которой линии, обусловленные ионами Fe (B), уже имеют заметную интенсивность. Существование магнитно-неэквивалентных положений для ионов Fe (A) косвенным образом указывает на слабую связь магнитных моментов ионов Fe (B) с магнитной структурой кристалла в целом. Это обстоятельство предопределяет возможность угловых магнитных конфигураций для ионов Fe (B) и в области замещений ионами меди $0.5 < x < 0.9$.

Список литературы

- [1] Зарицкий В. Н., Садыков Р. А., Костюк Я. И., Сизов Р. А., Аминов Т. Г., Губайдуллин Р. К., Сафин Ш. Р. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 11. С. 3292—3298.
- [2] Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 328 с.
- [3] Rosenzweig A. // Canad. J. Phys. 1970. V. 48. N 23. P. 2857—2867.

Казанский авиационный институт
им. А. Н. Туполева

Поступило в Редакцию
11 ноября 1991 г.

УДК 536.63

© Физика твердого тела, том 34, № 6, 1992
Solid State Physics, vol. 34, N 6, 1992

ТЕПЛОЕМКОСТЬ $TlIn_{1.8}Se_{0.2}$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 60—300 К

Н. П. Теханович, А. У. Шелег, В. А. Алиев

В кристаллах слоистых полупроводников $TlInS_2$ при исследовании диэлектрических, тепловых, упругих и кристаллографических свойств $[^{1-8}]$ в температурных зависимостях обнаружен целый ряд аномалий. Эти аномалии интерпретируются как наличие в этих кристаллах последовательности фазовых переходов, обусловленных существованием промежуточной несоизмеримой фазы, через которую происходит переход в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу.

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию фазовых переходов в $TlInS_2$, в опубликованных данных наблюдается значительное расхождение как по количеству обнаруженных аномалий в одном и том же интервале температур, так и по их положению на температурной шкале. Однако в большинстве работ, посвященных исследованию фазовых переходов в $TlInS_2$, общим является то, что в окрестностях температур $T_1 \approx 217$ К, $T_2 \approx 197$ К и $T_3 \approx 170$ К обнаружены аномалии в температурных зависимостях различных физических свойств. В $[^5]$ методом дифракции нейтронов в интервале температур $T_f - T_c = 216 \div 200$ К установлено наличие длиннопериодической несоизмеримой модулированной структуры, которая при $T < 200$ К переходит в соизмеримую с учетом элементарной ячейки вдоль оси z .

Целью настоящей работы было исследование теплоемкости слоистых полупроводников $TlIn_{1.8}Se_{0.2}$ в широкой области температур и выяснение особенностей поведения теплоемкости в области существования несоизмеримой фазы при замене легких атомов серы более тяжелыми атомами селена.

Измерения теплоемкости C_p слоистых кристаллов $TlIn_{1.8}Se_{0.2}$ проводились в области температур 60—300 К в вакуумном адиабатическом калориметре, описание которого приведено в $[^9]$.