

При низких температурах в спектре акустических параметров  $\text{RbNO}_3$ —IV наблюдаются инверсия знака  $dv/dT$  при  $T=175$  К и сравнительно небольшой пик  $Q^{-1}$  вблизи  $T=100$  К. Уменьшение  $v$  при охлаждении нитрата рубидия начиная с  $T=175$  К указывает на смягчение решетки  $\text{RbNO}_3$ —IV. Низкотемпературные особенности в спектре  $v$  и  $Q^{-1}$  нитрата рубидия, обнаруженные нами, некоторым образом перекликаются с диэлектрическими ФП, установленными в  $\text{RbNO}_3$  по изменению проводимости и диэлектрической проницаемости [3]. Вместе с тем сведений о структурных ФП в нитрате рубидия при низких температурах нет, хотя на предмет их обнаружения ставились специальные эксперименты [7]. Учитывая, что смягчение решетки по акустическим данным мы наблюдали в ранее исследованных нитратах лития ( $T < 263$  К), натрия ( $T < 280$  К) и калия ( $T < 280$  К), следует, видимо, говорить о существовании в одновалентных нитратах при низких температурах изоструктурных ФП, природа которых подлежит выяснению.

В заключение отметим, что при  $T \geq 400$  К в опытах регистрировались, кроме основного, дополнительные акустические резонансы, свидетельствующие о частичном перекрытии ФП в нитрате рубидия.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Ч. 1. М., 1982. 434 с.
- [2] Справочник химика. Т. 2. Изд. 3-е / Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1971.
- [3] Fermor J. H., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. N 6. P. 2054—2060; 1972. V. 26. N 7. P. 2645—2654; 1973. V. 27. N 3. P. 915—923.
- [4] Беломестных В. Н., Ботақи Ал. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2829—2831.
- [5] Беломестных В. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 10. С. 526—529.
- [6] Strømme K. O. // Acta Chem. Scand. 1974. V. 25. N 1. P. 211—218.
- [7] Owen W. R., Kennard C. H. L. // Aust. J. Chem. 1971. V. 24. P. 1295—1296.

Политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Томск

Поступило в Редакцию  
13 марта 1991 г.

УДК 538.245

© Физика твердого тела, том 33, № 8, 1991  
Solid State Physics, vol. 33, N 8, 1991

## ВЛИЯНИЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ИОНОВ $\text{Ni}^{2+}$ НА МАГНИТНУЮ АНИЗОТРОПИЮ ФЕРРИТОВ СИСТЕМЫ $\text{Ni}_{1+2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{Sb}_x\text{O}_4$

К. П. Белов, А. Н. Горяга, Р. Р. Аннаев

Несмотря на то что ферриты-шпинели открыты давно и получили широкое применение в технике, некоторые их магнитные свойства до сих пор остаются невыясненными. В частности, это относится к тем ферритам, в тетраэдрических (А) позициях которых могут находиться ионы  $\text{Ni}^{2+}$  с основным состоянием орбитальный триплет (имеют эффективный орбитальный момент  $\bar{I}=1$ ). У свободного иона  $\text{Ni}^{2+}$  ( $3d^8$ ,  $L=3$ ,  $S=1$ ) кристаллическое поле тетраэдра лишь частично «замораживает» момент  $L$ , и поэтому он наряду со спиновым моментом  $S$  будет играть значительную роль в формировании магнитных свойств феррито-шпинелей. Имеется небольшое число ферритов-шпинелей, содержащих ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в А-позициях, так как они обладают большой энергией предпочтения к занятию октаэдров (В). Однако если в никелевый феррит с катионным распределением  $\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$  вместо ионов  $\text{Fe}^{3+}$  вводить ионы  $\text{Sb}^{5+}$ , то это приведет к значительному увеличению содержания ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , часть которых

займет А-позиции. Впервые система  $\text{Ni}_{1+2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{Sb}_x\text{O}_4$  была синтезирована Бляссе [1], который из магнитных свойств исследовал только поведение намагниченности от температуры жидкого азота до точки Кюри  $T_c$ . Им было установлено, что у образцов с  $x=0.20, 0.25$  и  $0.33$  кривые  $\sigma_s(T)$  являются аномальными  $P$ -типа (по Неелю).

В данной работе была поставлена задача выяснить, как увеличение содержания ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в А-узлах отразится на характере магнитной анизотропии ферритов системы  $\text{Ni}_{1+2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ . Получение монокристаллических образцов ферритов-шпинелей, содержащих ионы  $\text{Sb}^{5+}$ , является трудоемкой задачей, так как при высоких температурах резко

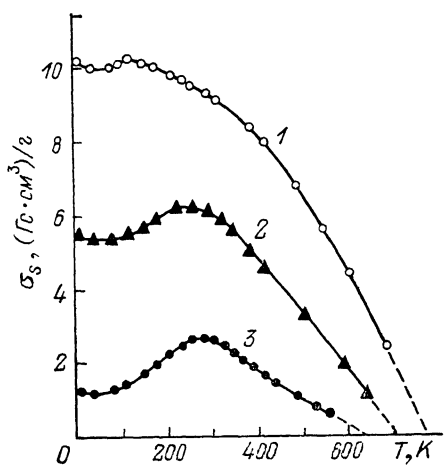


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной намагниченности  $\sigma_s(T)$  ферритов системы  $\text{Ni}_{1+2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ .  $x=0.2$  (1),  $0.25$  (2),  $0.33$  (3).

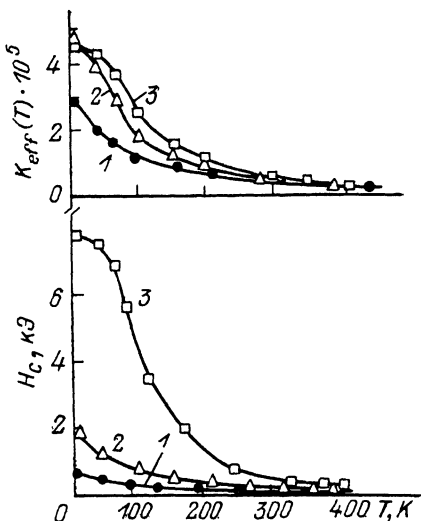


Рис. 2. Температурные зависимости эффективной константы магнитной анизотропии  $K_{\text{eff}}(T)$  и коэрцитивной силы  $H_c(T)$  для образцов с  $x=0.20$  (1),  $0.25$  (2) и  $0.33$  (3).

возрастает летучесть сурьмы из соединений. Однако, измерив спонтанную намагниченность  $I_s$  и коэрцитивную силу  $H_c$  поликристаллического образца, можно вычислить его эффективную константу магнитной анизотропии по формуле  $K_{\text{eff}}=4\pi I_s H_c$  и, следовательно, определить характер зависимости ее от  $T$ .

Синтез поликристаллических образцов системы  $\text{Ni}_{1+2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{Sb}_x\text{O}_4$  с  $x=0.20, 0.25$  и  $0.33$  был проведен по керамической технологии. Условия синтеза были взяты из работы [1]. Рентгеновские исследования показали, что при  $T=293$  К все образцы являлись однофазными шпинелями. Измерения удельной намагниченности  $\sigma_s$  и коэрцитивной силы  $H_c$  при 4.2 и 40 К проводились на вибрационном магнетометре в магнитных полях до 50 кЭ, а в интервале  $(80 \div T_c)$  К — в электромагните в полях до 13 кЭ.

На рис. 1 приведены зависимости  $\sigma_s(T)$  для трех образцов. Значения  $\sigma_s$  были получены из изотерм  $\sigma(H)$  путем экстраполяции к  $H=0$ . Для всех исследованных образцов кривые  $\sigma_s(T)$  являются аномальными типа  $P$ , причем наибольшая аномалия имеет место у образца с  $x=0.33$ . Из таблицы видно, что небольшое увеличение содержания диамагнитных ионов  $\text{Sb}^{5+}$  приводит к резкому уменьшению величины магнитного момента  $n_0$ , в то время как понижение температуры Кюри незначительно. По-видимому, ионы  $\text{Sb}^{5+}$  не являются магнитными вакансиями, так как слабо влияют на АВ-взаимодействие. Этот вывод согласуется с результатами мессбауэровской спектроскопии [2], согласно которым ионы  $\text{Sb}^{5+}$  участвуют в переносе спиновой плотности, а следовательно, и в сверх-

Использовать значения  $n_0$  для определения катионного распределения в ферритах данной системы не представлялось возможным, поскольку у этих образцов при 4.2 К, как было установлено в [3], наблюдается неупорядоченная угловая спиновая структура. Тем не менее авторы этой работы с помощью мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  установили, что у образца с  $x = 0.33$  катионное распределение имеет вид  $\text{Ni}_{0.67}^{2+}\text{Fe}_{0.33}^{3+}[\text{Sb}_{0.33}^{5+}\text{Fe}_{0.67}^{3+}\text{Ni}_{0.33}^{2+}]\text{O}_4^{2-}$ .

	x		
	0.20	0.25	0.33
$n_0, \mu_B$	0.40	0.25	0.06
$T_c, \text{K}$	770	710	640

Впервые проведенные исследования коэрцитивной силы  $H_c$  дали интересный результат (рис. 2). Оказалось, что небольшое изменение содержания ионов  $\text{Sb}^{5+}$  и, следовательно, связанное с этим изменение количества ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в А-узлах существенно влияют на величину  $H_c$ . Из рис. 2 видно, что у всех образцов выше  $\approx 300$  К величина  $H_c$  сравнительно мала и практически не изменяется с температурой, тогда как ниже этой температуры наблюдается ее значительный рост.

Была рассчитана величина  $K_{\text{eff}}$  и построена ее температурная зависимость (рис. 2). Видно, что у всех образцов рост константы магнитной анизотропии, так же как и у коэрцитивной силы, начинается при  $T \leq 300$  К. Следовательно, поведение магнитной анизотропии в данной системе ферритов обусловлено одной и той же причиной. Наибольший вклад в магнитную анизотропию в данной системе ферритов вносят тетраэдрические ионы  $\text{Ni}^{2+}$  с основным состоянием орбитальный триплет, поскольку другие магнитные ионы  $\text{Ni}_B^{2+}$ ,  $\text{Fe}_A^{3+}$ ,  $\text{Fe}_B^{3+}$  находятся в состоянии орбитальный синглет. Однако вклад от ионов  $\text{Ni}_A^{2+}$  будет большим только при тех температурах, когда у них имеется  $LS$ -связь. Расчет показал, что у ионов  $\text{Ni}_A^{2+}$  энергия эффективного спин-орбитального взаимодействия  $\pm \lambda \text{IS}$  составляет  $240 \pm 20$  или  $336 \pm 30$  К. На основании этого можно считать, что наблюдаемый рост магнитной анизотропии у ферритов данной системы при  $T \leq 300$  К обусловлен появлением  $LS$ -связи у ионов  $\text{Ni}_A^{2+}$ .

#### Список литературы

- [1] Blasse G. // Philips Res. Repts. 1964. Supple. N 3. P. 44—47.
- [2] Evans B. J., Swartzendruber L. J. // Phys. Rev. 1972. V. B6. P. 223—230.
- [3] Dehe G., Grisbach P. // Appl. Phys. A (Germany). 1987. V. A43. P. 213—218.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова  
Физический факультет

Поступило в Редакцию  
25 марта 1991 г.