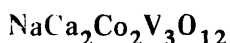
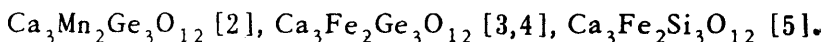


МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО ГРАНАТА



Р.Н.Озеров, Н.В.Фадеева

"Одноподрешеточные" гранаты (т.е. гранаты, в которых магнитные ионы находятся только в одном сорте пустот – или тетраэдрических, или октаэдрических) представляют большой интерес с точки зрения изучения природы внутриподрешеточных обменных взаимодействий. Синтез и исследование таких соединений со структурой граната и магнитными 3d-ионами только в октаэдрических пустотах описан в [1]. В ряде статей обсуждались результаты нейтронографического изучения магнитной структуры аналогичных соединений:



В настоящей работе было предпринято нейтронографическое исследование граната $\text{NaCa}_2\text{Co}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ с целью изучения его атомной и магнитной структуры, а также спинового состояния иона Co^{2+} .

Нейтронограмма поликристаллического порошка $\text{NaCa}_2\text{Co}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ снималась при комнатной и гелиевой температурах ($T_N = 8,1^\circ\text{K}$ по данным [1]). Общий вид нейтронограмм приведен на рис. 1 (отражения 200 и 222 сняты с увеличенной статистикой). Мы приняли, что исследуемое соединение принадлежит к пространственной группе $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$ с ионами натрия и кальция статистически расположенными в положении 24 (c), кобальта – в положении 16 (a), ванадия – в положении 24 (d) и кислорода – в общем положении 96 (h).

Координаты атомов кислорода характеризуют геометрию связей в структуре, поэтому определение параметров кислорода было одной из задач настоящей работы. Расчет был проведен с помощью ЭВМ М-220М филиала ФХИ им. Л.Я.Карпова с использованием процедуры уточнения методом наименьших квадратов по программе "Рентген-69" [8]. Результаты расчета представлены в табл. 1, где для сравнения приведены параметры атомов кислорода в аналогичном "одноподрешеточном" гранате $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, полученные разными авторами, в том числе и нами.

Наблюдающиеся магнитные отражения индицируются в той же элементарной ячейке, причем их индексы удовлетворяют условию $h + k + \ell = 4n + 2$. Магнитная структура, соответствующая этому закону погасаний, приведена на рис. 2,а. Она может быть описана двумя примитивными кубическими ферромагнитными подрешетками (правильнее было бы сказать "подподрешетками"), вставленными антиферромагнитно одна в другую.

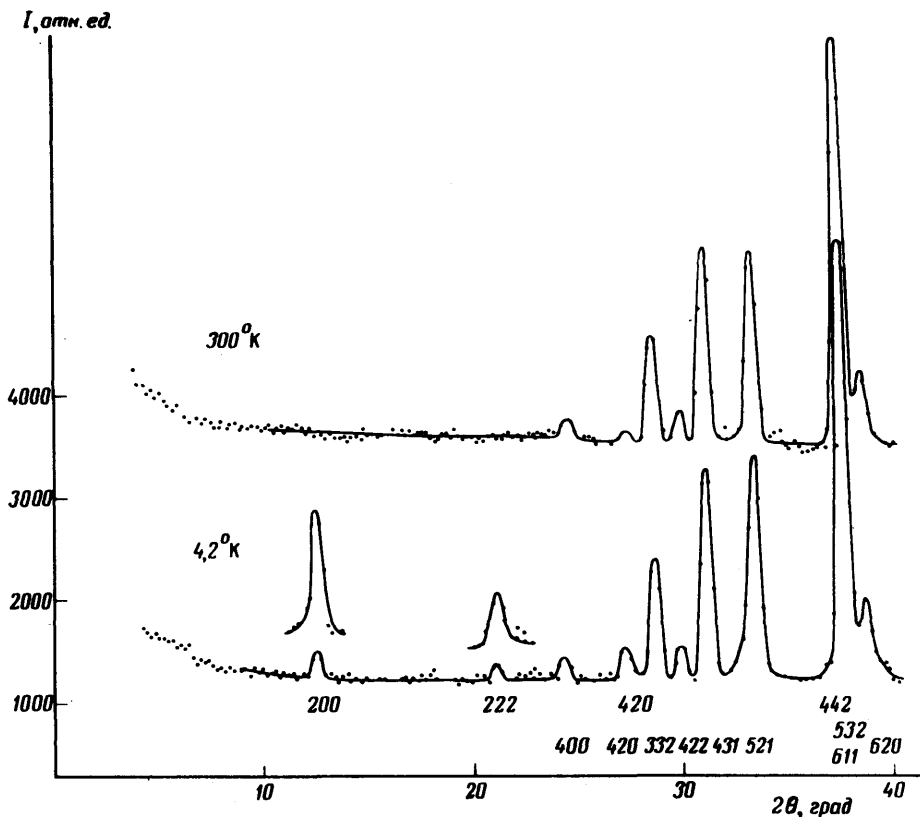


Рис. 1. Нейтронограммы $\text{NaCa}_2\text{Co}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ при комнатной температуре (верхняя кривая) и при $4,2^\circ\text{K}$ (нижняя кривая). Магнитные максимумы 200 и 222 сняты при большей статистике (показаны отдельно)

Следует отметить, что обнаруженная магнитная структура является третьей в ряду "одноподрешеточных" гранатов. Два других типа антиферромагнитного упорядочения наблюдаются в $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [2] (рис. 2, б), $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ([3,4] и наши неопубликованные данные) и в $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [5] (рис. 2, в). Отсюда можно сделать вывод, что замена магнитного иона в октаэдрическом положении вызывает появление различных типов магнитного упорядочения, что, по-видимому, связано с изменением взаимодействия в различных координационных сферах.

Из интенсивности магнитных отражений с использованием фактора иона Co^{2+} [7] была получена амплитуда магнитного рассеяния $\rho = 0,43 \cdot 10^{-12}$ см (для нулевого угла рассеяния), что соответ-

Таблица 1

Параметры атомов кислорода	$\text{NaCa}_2\text{Co}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$		$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$			
	наши результаты	данные [9]	наши результаты	данные [3]	данные [4]	данные [6]
x	-0,039 ₉	-0,0382 ± ± 0,0004	-0,034 ₃	-0,0355	-0,03424 ± ± 0,00022	-0,032 ₁
y	0,049 ₆	0,0514 ± ± 0,0006	0,052 ₁	0,0528	0,05096 ± ± 0,00021	0,054 ₇
z	0,1551	0,1551 ± ± 0,0007	0,150 ₆	0,1510	0,15169 ± ± 0,00024	0,154 ₂
R	1,3%	-	3,6%	-	6%	5,5%

ствует эффективному спиновому числу $S = 0,8$. Это несколько выше $S = 0,5$, соответствующего низкоспиновому состоянию, но существенно ниже $S = 1,5$ для высокоспинового состояния иона Co^{2+} . У иона ванадия магнитного момента не обнаружено. В табл. 2 приведены значения ядерных и магнитных интенсивностей – измеренных и вычисленных.

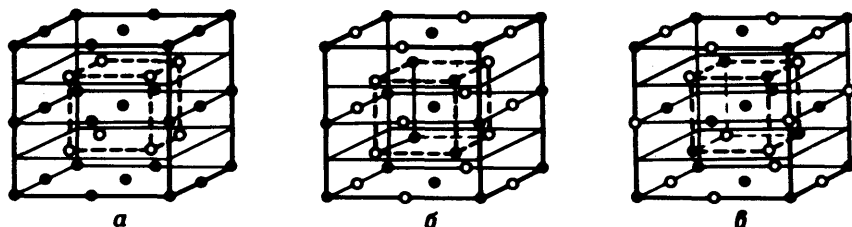


Рис. 2. Магнитная структура "одноподрешеточных" гранатов: *a* – $\text{NaCa}_2\text{Co}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, *б* – $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, *в* – $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Черные и светлые кружки соответствуют противоположно направленным магнитным моментам ионов переходных металлов. На *б* и *в* показано по одной (из двух возможных) энантиоморфных структур

Таблица 2

hkl	I эксп	I расчет
200_M	260	254
222_M	100	110
400	240	246
$420_{Я+M}$	280	$\begin{cases} 159 \\ 156 \end{cases}$
332	1200	1060
422	280	300
431	2020	1970
521	2100	1975
442_M	< 50	40
620	770	754

Как показали исследования парамагнитного резонанса ионов Co^{2+} в $\text{Y}_3\text{Ca}_5\text{O}_{12}$ при $4,2^\circ\text{K}$ [10] эта система описывается спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S = 0,5$ (спин свободного иона $3/2$). Измерения теплоемкости граната $\text{NaCa}_2\text{Co}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ при гелиевых температурах, проведенные недавно в работе [11], дали для спина Co^{2+} значение, близкое к $0,6$. Таким образом эффективный магнитный момент иона Co^{2+} в гранате вблизи 0°K , по-видимому, сущест-

венно ниже значения $3,7 \mu_B$, которое наблюдается у кобальтовых ферритов – шпинелей и используется обычно при рассмотрении магнитных свойств Co-замещенных ферритов – гранатов [12].

Авторы выражают свою признательность Б.В.Миль, В.И.Соколову и Р.З.Левитину за инициативу в постановке настоящего исследования и научные дискуссии, а также В.П.Смирнову – за помощь в экспериментальной работе.

Физико-технический институт
им. Л.Я.Карпова

Поступила в редакцию
21 июля 1972 г.

Литература

- [1] К.П.Белов, Б.В.Миль, Г.Фоннигер, В.И.Соколов, Т.Д.Хиен. ФТТ, 12, 1761, 1970.
 - [2] R.Plumier. Sol. Stat. Comm., 9, 20, 1971.
 - [3] R.Plumier. Sol. Stat. Comm., 10, 3, 1972.
 - [4] W.Prandl. Sol. Stat. Comm., 10, 6, 1972.
 - [5] В.П.Плахий, И.В.Голосовский. 17-е Всесоюзное совещание по физике низких температур, Донецк, 1972.
 - [6] Ю.В.Липин, Ю.З.Нозик. Изв. АН Латв. ССР, 2, 1971.
 - [7] R.E.Watson, A.J.Freeman. Acta Cryst., 14, 27, 1961.
 - [8] В.И.Андрианов. Канд. диссертация, М., 1970.
 - [9] Е.Л.Духовская, Б.В.Миль. Кристаллография, в печати.
 - [10] J.R.Chamberlain, R.W.Cooper. Proc. Phys. Soc., 87, 967, 1966.
 - [11] Л.Г.Мамсурова, Б.В.Миль, В.И.Соколов. ЖЭТФ, в печати.
 - [12] S.Geller. Phys. Rev., 136, A1650, 1964.
-