

## Магнитные эффекты в дефектных пленках $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ по данным эмиссионной мессбауэровской спектроскопии

© Ф.Х. Чибирова

Государственный научный центр Российской Федерации  
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова",  
103064 Москва, Россия

E-mail: chibir@cc.nifhi.ac.ru

(Поступила в Редакцию 23 октября 2000 г.  
В окончательной редакции 27 декабря 2000 г.)

Измерены эмиссионные мессбауэровские спектры дефектных пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  во внешних магнитных полях напряженностью 0.6–3.5 Т. Показано, что в спектрах дефектных пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , измеренных после воздействия внешнего магнитного поля, наблюдается эффект "памяти". При температурах выше температуры Нееля  $T_N = 26$  К эффект "памяти" выражается в увеличении относительного вклада спектральной линии тетраэдрической А-подрешетки шпинельной структуры кристаллитов  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $[\text{Co}_{0.83}^{2+}]_{\text{tet}}[\text{Co}_{2.20}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$  — до воздействия магнитного поля,  $[\text{Co}_{0.95}^{2+}]_{\text{tet}}[\text{Co}_{2.10}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$  — после воздействия магнитного поля), а также в изменении изомерного сдвига  $\delta$  и квадрупольного расщепления  $\Delta E$  спектральных линий обеих А- и В-подрешеток ( $\delta_A = -0.19$  мм/с,  $\delta_B = -0.31$  мм/с,  $\Delta E_B = 0.83$  мм/с) до значений  $\delta_A = -0.24$  мм/с,  $\delta_B = -0.33$  мм/с,  $\Delta E_B = 0.60$  мм/с, которые близки к значениям  $\delta$  и  $\Delta E$  для стехиометрического  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . В низкотемпературных спектрах ( $T < T_N$ ) эффект "памяти" дополняется уменьшением величины сверхтонкого магнитного поля  $H_{hf}$  спектральной компоненты А-подрешетки по сравнению со значением этой величины в спектрах, измеренных до воздействия магнитного поля. Сделано предположение об уменьшении концентрации катионных вакансий в дефектных пленках  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  (и соответственно об увеличении доли восстановленных катионов  $\text{Co}^{2+}$ ) в результате воздействия внешнего магнитного поля. Предложен возможный механизм этого процесса.

Поликристаллические дефектные пленки оксида кобальта  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , полученные разложением при  $300^\circ\text{C}$  нанесенных растворов нитратов кобальта, ранее были исследованы нами методами эмиссионной мессбауэровской спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [1–3]. Стехиометрический оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N = 33$  К и сверхтонким магнитным полем насыщения  $H_{hf} = 43.8$  Т [4]. При этом магнитными свойствами обладает только А-подрешетка шпинельной структуры  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , состоящая из магнитных ионов  $\text{Co}^{2+}$ ; ионы  $\text{Co}^{3+}$ , формирующие В-подрешетку, в стехиометрическом оксиде  $\text{Co}_3\text{O}_4$  имеют низкоспиновую немагнитную электронную конфигурацию ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ). В дефектных пленках  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  температура Нееля понижается до  $T_N = 26$  К, а сверхтонкое магнитное поле насыщения увеличивается до  $H_{hf} = 46.0$  Т [2,3]. Суперпарамагнитная релаксация, наблюдаемая в эмиссионных спектрах дефектных пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , в работах [2,3] объяснялась существованием в поверхностных областях кристаллитов  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  "кластеров" (со средним размером порядка  $100 \text{ \AA}$ ), которые состоят из катионных вакансий и магнитных высокоспиновых (ВС) ионов  $\text{Co}^{3+}$  с электронной конфигурацией ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ). Стабилизацию ВС ионов  $\text{Co}^{3+}$  в кислородных октаэдрах  $[\text{CoO}_6]$  на поверхности кристаллитов  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  подтвердили рентгенофотоэлектронные спектры пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  [1].

В работах [2,3] сообщалось также о наблюдении ряда аномалий в эмиссионных мессбауэровских спектрах дефектных пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , измеренных во время и после приложения внешних магнитных полей напряженностью

$B = 2.5$  и  $3.5$  Т в температурном интервале  $T = 4$ – $20$  К. Так, после приложения внешнего магнитного поля в спектрах пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  уменьшалась величина сверхтонкого поля  $H_{hf}$  (по сравнению с  $H_{hf}$  в спектрах этих пленок до воздействия магнитного поля). Кроме того, во всех эмиссионных мессбауэровских спектрах дефектных пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , измеренных после воздействия магнитного поля, увеличивалась интенсивность линий. Все это свидетельствовало о том, что в эмиссионных мессбауэровских спектрах дефектных пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , по-видимому, наблюдается эффект "памяти" воздействия внешнего магнитного поля.

В [4] при рассмотрении другой оксидной системы, иттрий-бариевого купрата, сообщалось об изменениях в структуре и кислородной нестехиометрии, которые наблюдались после обработки в магнитном поле этого сложного оксида в процессе его синтеза. Кроме того, наше внимание привлекла работа [5], в короткой указывается на то, что у гамма-оксида железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (базовый материал для носителей магнитной записи), полученного окислением магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , после первых тестовых экспериментов во внешнем магнитном поле стали наблюдаться такие экспериментальные результаты, которые характерны для исходного магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . По-видимому, влияние магнитного поля на структуру нестехиометрических оксидов носит общий характер.

Для проверки и более детального исследования этого явления методом мессбауэровской спектроскопии нами были приготовлены новые дефектные пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , легированные изотопом  $^{57}\text{Co}$ . В настоящей работе представлены результаты проведенных исследований.

## 1. Эксперимент

Образцы дефектных пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  для мессбауэровских исследований, так же как в [1–3], готовились в виде источников  $\gamma$ -излучения активностью 2–5 мСi. С этой целью в раствор нитрата кобальта добавлялся изотоп  $^{57}\text{Co}$  в виде хлорида кобальта. Затем полученный раствор наносился на кварцевую подложку и нагревался до 300°C. Измерения эмиссионных мессбауэровских спектров проводились на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением. В качестве поглотителя и детектора применялся резонансный счетчик с поглотителем из тонкой фольги сплава FeAl. Все значения изомерных сдвигов приведены относительно металлического железа. Измерения мессбауэровских спектров в температурном интервале  $T = 4\text{--}20\text{ К}$  и во внешних магнитных полях  $B = 0.3\text{--}3.5\text{ Т}$  проводились в проточном гелиевом криостате со сверхпроводящим соленоидом. Магнитное поле прикладывалось параллельно направлению  $\gamma$ -излучения.

## 2. Результаты и их обсуждение

Повторная серия эмиссионных мессбауэровских экспериментов во внешних магнитных полях с новыми пленками  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  показала воспроизводимость результатов, полученных для дефектных пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  в предыдущих работах [1–3].

Во внешних магнитных полях  $B = 0.3\text{--}3.5\text{ Т}$  при  $T = 5\text{--}20\text{ К}$ , так же как в работах [2,3], эмиссионные спектры новых пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  демонстрируют регулярное уменьшение эффективного сверхтонкого магнитного поля  $H_{\text{eff}}$  в антиферромагнитно упорядоченной А-подрешетке на величину, большую, чем значение  $B$ . В спектрах пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , измеренных после воздействия магнитного поля, так же как в [2,3], наблюдается эффект "памяти" этого воздействия. При этом (как и в [2,3]) после воздействия магнитного поля увеличивается интенсивность линий эмиссионных спектров.

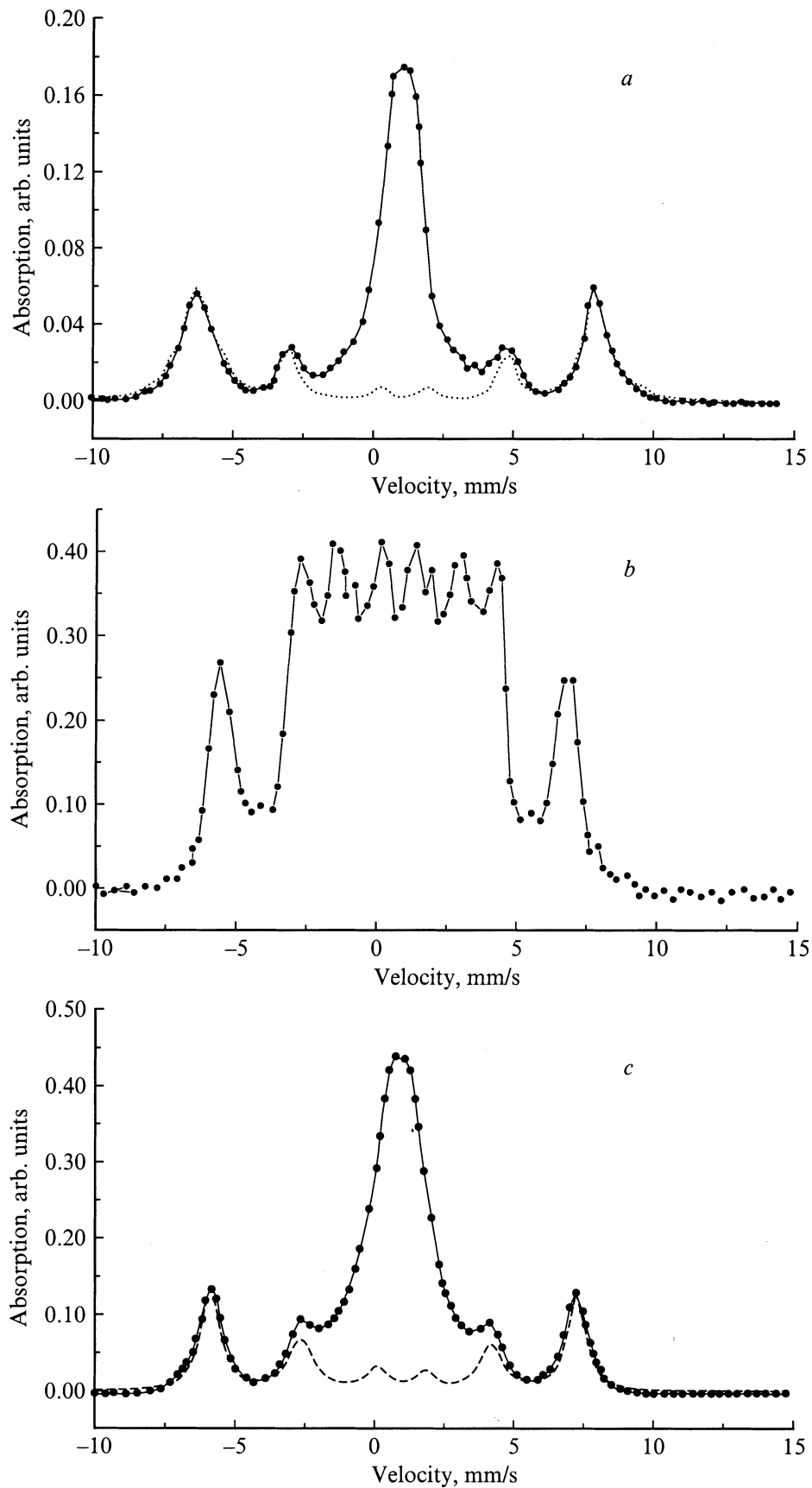
На рис. 1 представлены эмиссионные мессбауэровские спектры пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , измеренные при  $T = 19\text{ К}$  во внешнем магнитном поле  $B = 2.5\text{ Т}$ , а также до и после воздействия магнитного поля. На рис. 1,а показан мессбауэровский спектр до воздействия магнитного поля. В этом спектре А-подрешетке соответствует магнитный секстет с  $H_{hf} = 43.3\text{ Т}$ , а В-подрешетке — уширенная центральная линия. Во внешнем магнитном поле  $B = 2.5\text{ Т}$  (рис. 1,б) центральная компонента расщепляется, а сверхтонкое расщепление магнитного секстета, соответствующего А-подрешетке, уменьшается на величину  $\Delta = 4.0\text{ Т}$ . Мессбауэровский спектр дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  после воздействия внешнего магнитного поля ( $B = 2.5\text{ Т}$ ) показан на рис. 1,с. Сравнение исходного мессбауэровского спектра пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  при  $T = 19\text{ К}$  (рис. 1,а) со спектром этой пленки после воздействия внешнего магнитного поля

(рис. 1,с) показывает, что после воздействия магнитного поля величина  $H_{hf}$  уменьшилась на  $\Delta = 3.3\text{ Т}$ , а интенсивность спектральных линий возросла более чем вдвое.

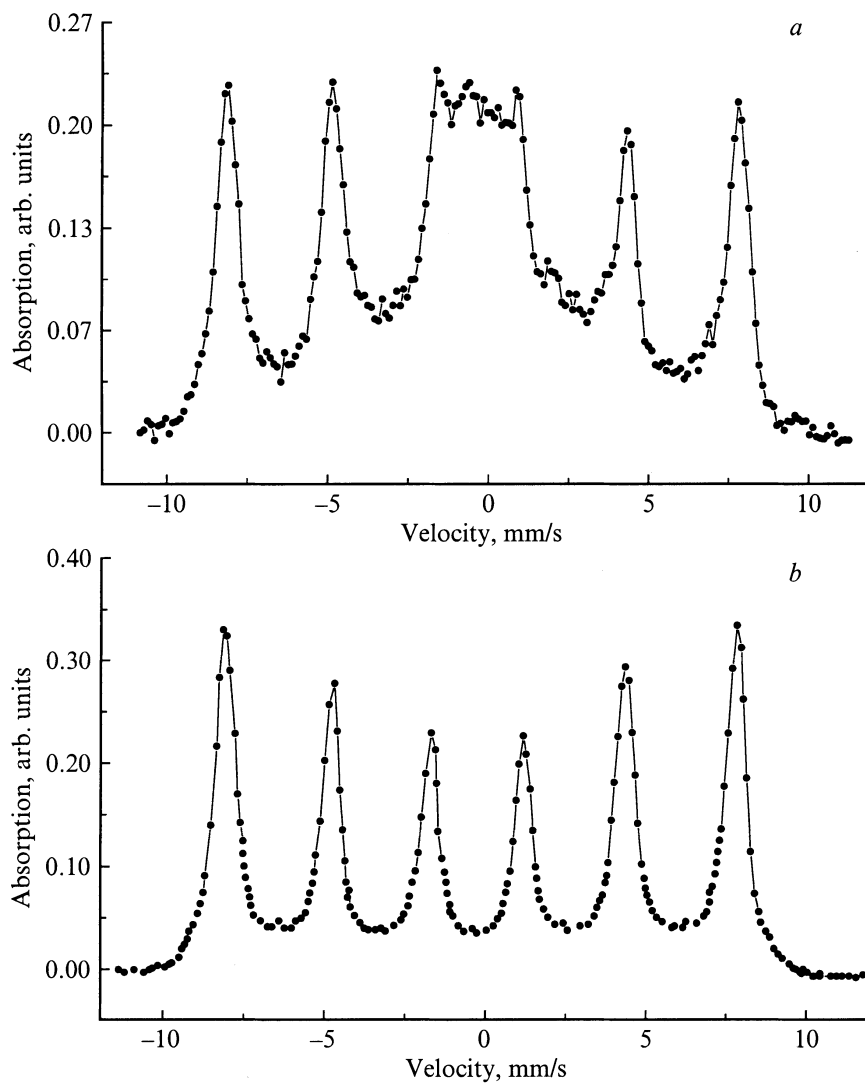
Эмиссионные мессбауэровские спектры пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  после воздействия на нее внешнего магнитного поля  $B = 2.5\text{ Т}$  были также измерены в температурном интервале от 5 до 297 К. На рис. 2 представлены мессбауэровские спектры пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  до и после воздействия внешнего магнитного поля, измеренные при  $T = 5\text{ К}$ . Как видно из этого рисунка, произошло существенное изменение формы спектра после воздействия внешнего магнитного поля. Если спектр исходного образца (рис. 2,а) представляет собой магнитный секстет на широком пьедестале, то в новом спектре (рис. 2,б, после воздействия магнитного поля  $B = 2.5\text{ Т}$ ) наблюдается магнитный секстет и уширенная центральная компонента.

На рис. 3 показаны эмиссионные спектры образца дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , измеренные при температурах 30 и 35 К после воздействия внешнего магнитного поля  $B = 2.5\text{ Т}$ . Из сравнения этих спектров видно, что температура антиферромагнитного перехода  $T_N$  для А-подрешетки дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  после воздействия внешнего магнитного поля находится между 30 и 35 К, что выше температуры Нееля  $T_N = 26\text{ К}$  для исходной дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  и близко к значению  $T_N = 33\text{ К}$  для стехиометрического  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

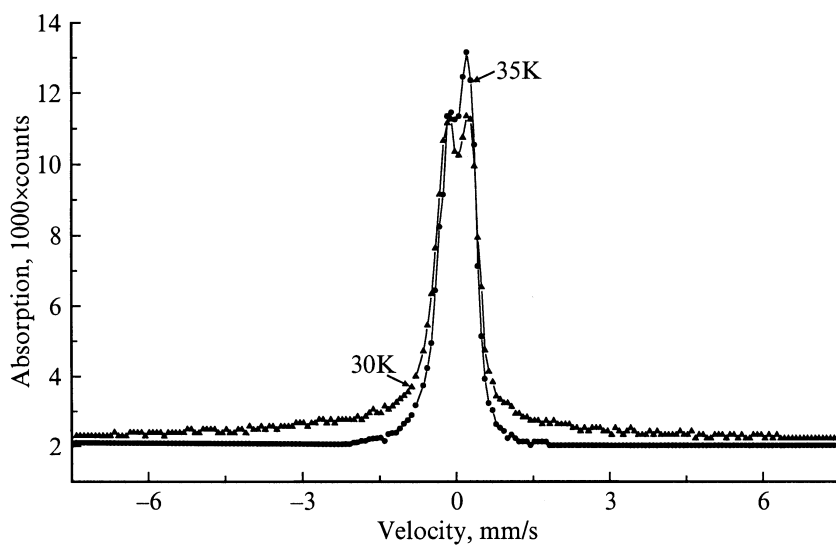
На рис. 4 приведены эмиссионные спектры дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , измеренные при 297 К до и после воздействия внешнего магнитного поля. Оба спектра представляют собой суперпозицию дублетной и одиночной линий. Значения для изомерных сдвигов  $\delta$  и квадрупольных расщеплений  $\Delta E$  этих линий в обоих спектрах (рис. 4,а,б) приведены в таблице. Дублетная линия отнесена к вкладу В-подрешетки, а одиночная — к вкладу А-подрешетки шпинельной структуры  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  [6,7]. Сравнение значений мессбауэровских параметров (см. таблицу) с данными работы [6] для стехиометрического  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\delta_A = -0.26\text{ мм/с}$ ,  $\delta_B = -0.34\text{ мм/с}$ ,  $\Delta E_B = 0.54\text{ мм/с}$ ) и с данными работы [7], в которой исследовано нестехиометрическое соединение  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $\delta_A = -0.20\text{ мм/с}$ ,  $\delta_B = -0.33\text{ мм/с}$ ,  $\Delta E_B = 0.93\text{ мм/с}$ ), показывает, что мессбауэровские параметры спектра пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , измеренного после воздействия поля  $B = 2.5\text{ Т}$ , близки к значениям этих параметров для стехиометрического  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Если предположить, что вероятности эффекта Мессбауэра для  $^{57}\text{Fe}$  в тетраэдрическом окружении в А-подрешетке и в октаэдрическом окружении в В-подрешетке одинаковые, тогда по площадям соответствующих компонент в эмиссионных спектрах пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  (рис. 4,а,б) можно оценить степень стехиометричности оксида [7]. Согласно полученным результатам, степень стехиометричности исходной дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  соответствует формуле  $[\text{Co}_{0.83}^{2+}]_{\text{tet}}[\text{Co}_{2.20}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$ . После воздействия магнитного поля  $B = 2.5\text{ Т}$  вклад компоненты спектра, соответствующей А-подрешетке, увеличился,



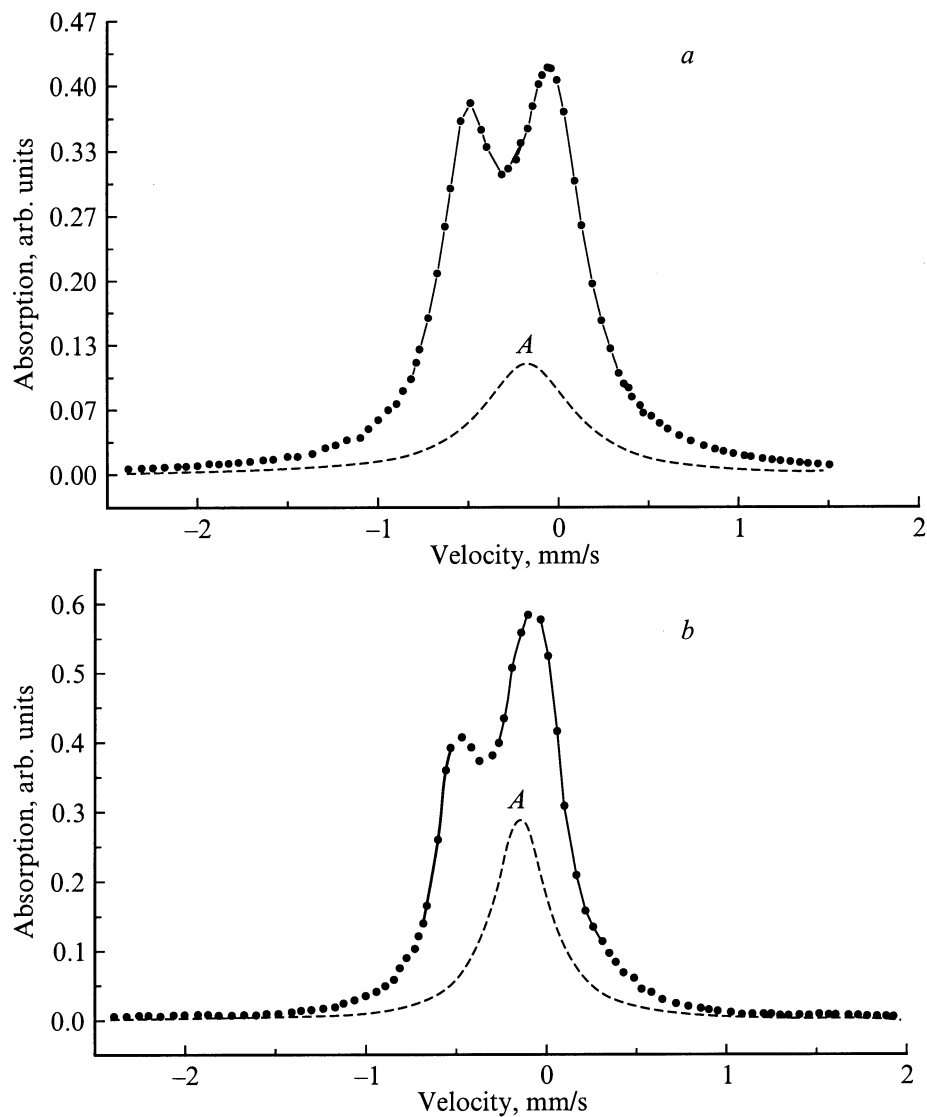
**Рис. 1.** Эмиссионные мессбауэровские спектры пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  при  $T = 19\text{ K}$  до воздействия магнитного поля (*a*), в магнитном поле  $B = 2.5\text{ T}$  (*b*) и после воздействия магнитного поля (*c*).



**Рис. 2.** Эмиссионные мессбауэровские спектры дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  при  $T = 5$  К до (a) и после (b) воздействия магнитного поля  $B = 2.5$  Т.



**Рис. 3.** Эмиссионные мессбауэровские спектры дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  при  $T = 30$  и  $35$  К после воздействия магнитного поля  $B = 2.5$  Т.



**Рис. 4.** Эмиссионные мессбауэровские спектры пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  при  $T = 297$  К до (a) и после (b) воздействия магнитного поля  $B = 2.5$  Т. Штриховой линией показаны вклады А-подрешетки в спектры пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ .

и соответственно уменьшился вклад от В-подрешетки. Новая стехиометрия пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  описывается формулой  $[\text{Co}_{0.95}^{2+}]_{\text{tet}}[\text{Co}_{2.10}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$ .

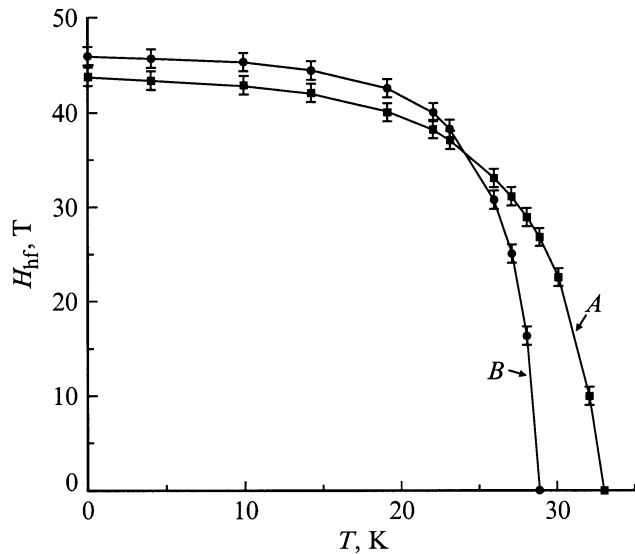
Температурные зависимости сверхтонких магнитных полей  $H_{hf}(T)$  для дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  до и после воздействия внешнего магнитного поля  $B = 2.5$  Т приведены на рис. 5. Температурная зависимость  $H_{hf}(T)$  для дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  после воздействия внешнего магнитного поля описывается функцией Бриллюэна. Этой же функцией, согласно данным [6], описывается температурная зависимость сверхтонких магнитных полей  $H_{hf}(T)$  для стехиометрического  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Таким образом, приведенные выше экспериментальные факты указывают на возможные изменения в структуре дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  после воздействия внешнего магнитного поля  $B = 2.5$  Т. Так, появление

центральной компоненты в мессбауэровском спектре дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $T = 5$  К) после воздействия внешнего магнитного поля (рис. 2, b) можно объяснить увеличением степени стехиометричности оксида  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , т.е. большей магнитной независимо-

Мессбауэровские параметры спектральных линий А- и В-подрешеток дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  до и после воздействия магнитного поля  $B = 2.5$  Т (рис. 4)

$\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$	$\delta_A, \text{mm/s}$ (отн. $\alpha\text{-Fe}$ )	$\delta_B, \text{mm/s}$ (отн. $\alpha\text{-Fe}$ )	$\Delta E_B, \text{mm/s}$
До воздействия магнитного поля	$-0.19 \pm 0.01$	$-0.31 \pm 0.01$	$0.83 \pm 0.01$
После воздействия магнитного поля	$-0.24 \pm 0.01$	$-0.33 \pm 0.01$	$0.60 \pm 0.01$



**Рис. 5.** Зависимость сверхтонкого магнитного поля  $H_{sf}$  на ядре  $^{57}\text{Fe}$  в дефектной пленке  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  от температуры. *A* — до воздействия магнитного поля, *B* — после воздействия магнитного поля  $B = 2.5 \text{ T}$ .

стью *A*- и *B*-подрешеток шпинельной структуры, которая наблюдается в стехиометрическом  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [6]. Как уже отмечалось, об увеличении степени стехиометричности в пленках  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  после воздействия внешнего поля  $B$  свидетельствует и рост температуры Нееля  $T_N$  (рис. 3). В пользу увеличения степени стехиометричности в дефектных пленках  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  после воздействия на них магнитного поля  $B$  свидетельствуют и полученные из эмиссионных спектров, измеренных при комнатной температуре (рис. 4), оценки для вкладов в мессбауэровский спектр от *A*- и *B*-подрешеток шпинельной структуры  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ . На уменьшение степени дефектности пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  (или на увеличение степени стехиометричности) указывает регулярно наблюдаемое во всех эмиссионных спектрах, измеренных после воздействия внешних магнитных полей, увеличение интенсивности линий спектра, которая пропорциональна вероятности эффекта Мессбауэра  $f$ . И наконец, совпадение температурных зависимостей сверхтонких магнитных полей  $H_{sf}(T)$  для дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  после воздействия магнитного поля  $B = 2.5 \text{ T}$  и для стехиометрического  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [6] трудно трактовать иначе, как влияние внешнего магнитного поля на структурные процессы в дефектной пленке  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , приводящие к изменению ее стехиометрии.

Одним из возможных процессов в твердотельной оксидной матрице, на который может оказывать влияние внешнее магнитное поле, может быть процесс образования и гибели сверхструктурных дефектов (в данном случае катионных вакансий), идущий через формирование состояний с переносом заряда. Согласно представлениям, развитым в [8,9], магнитное поле может влиять на такой процесс, поскольку: а) в нем участву-

ют парамагнитные частицы с коррелированными спинами (состояние с переносом заряда можно описать электрон-дырочной парой); б) рассматриваемый процесс является неравновесным.

Неравновесными дефектами структуры пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  являются сверхструктурные катионные вакансии. Формирование этих дефектов в шпинельной структуре стехиометрического  $\text{Co}_3\text{O}_4$  можно описать как формирование состояния с переносом заряда в занятой ионами  $\text{Co}^{2+}$  *A*-подрешетке, в процессе которого валентный электрон  $e$  иона  $\text{Co}^{2+}$  переходит на катионную вакансию  $\square^e$ , образуя связанную дырку  $p$  на ионе кобальта  $\text{Co}^{2+p}$ . Сформированный таким образом комплекс  $[\text{Co}^{2+p}\square^e]$  может быть описан электрон-дырочной парой  $e+p$ ; далее будем называть такие комплексы комплексами с переносом заряда. Пара  $e+p$  имеет коррелированные спины, и ее эволюция зависит от спинового состояния. Если спиновое состояние синглетное, тогда, согласно [8,9], пара может изменить свое состояние, т.е. в зависимости от подвижности участников пары либо диссоциировать, либо аннигилировать. Поэтому комплексы в синглетном состоянии короткоживущие. Если же пара находится в триплетном спиновом состоянии, то она не эволюционирует, она "ждет", когда в результате спиновой динамики различной природы изменится ее спиновое состояние. Поэтому триплетные комплексы с переносом заряда долгоживущие. Одним из факторов, который может повлиять на спиновую эволюцию триплетной пары может быть внешнее магнитное поле [8,9].

Косвенным подтверждением предположения о спиново-селективном характере процессов, происходящих в дефектных пленках  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  с участием катионных вакансий, может служить наблюдение эмиссии молекул синглетного кислорода  $^5\text{O}_2$  при адсорбции кислорода воздуха  $^7\text{O}_2$  на поверхности этих пленок при температуре  $150^\circ\text{C}$ , о котором сообщают авторы работы [10]. Исследования [10] проводились на тех же дефектных пленках  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , что и в настоящей работе, только без добавления активного изотопа  $^{57}\text{Co}$ . На основе проведенных экспериментов авторы заключают, что на поверхности пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  в присутствии ВС  $\text{Co}^{3+}$  образуются долгоживущие металл-кислородные комплексы с переносом заряда и образованием синглетного кислорода  $^5\text{O}_2$  происходит в результате передачи энергии от возбужденного поверхностного комплекса адсорбированной триплетной молекуле кислорода  $^7\text{O}_2$  воздуха. Образование возбужденной молекулы кислорода и вылет ее в газовую фазу должны сопровождаться, как заключают авторы работы [10], гибелью активного центра на поверхности пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ . По этой причине авторы [10] наблюдали истощение генерации синглетного кислорода во времени.

В работе [10] при рассмотрении процесса возбуждения синглетного кислорода на активном поверхностном комплексе с переносом заряда в присутствии ВС  $\text{Co}^{3+}$

сделан акцент на передачу энергии адсорбированной молекуле кислорода для ее возбуждения. Если возбужденный долгоживущий комплекс с переносом заряда обладает достаточной энергией для возбуждения синглетного кислорода ( $\sim 1 \text{ eV}$ ) и находится в триплетном спиновом состоянии, тогда можно предположить механизм, по которому осуществляется триплет-синглетный переход адсорбированной молекулы кислорода  $^T\text{O}_2$ . Согласно теории [8,9], разработанной для магнитных эффектов в химических реакциях, возможным механизмом триплет-синглетного перехода молекулы кислорода может быть реакция "тушения кислородом возбужденного триплета". В результате этой реакции образуются два синглетных состояния, одно из которых возбужденное.

Как отмечалось выше, комплекс с переносом заряда на поверхности дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  состоит из иона  $\text{Co}^{2+}$ , захватившего дырку  $p$ , и катионной вакансии  $\square^e$  с перенесенным на нее электроном  $e$ . В объеме кристаллита катионная вакансия представляет собой октаэдр, в вершинах которого находятся ионы  $\text{O}^{2-}$ . На поверхности кристаллита такая вакансия имеет особенность в виде поверхностного атома кислорода, который испытывает дефицит связей (а следовательно, и электронов) не только со стороны твердой фазы, но и со стороны газовой фазы. Поэтому электрон  $e$ , перенесенный на катионную вакансию с ближайшего иона металла при формировании комплекса с переносом заряда, наиболее вероятно локализуется на поверхностном атоме кислорода  $\text{O}^e$ . В этом случае комплекс с переносом заряда, соответствующий формированию катионной вакансии в объеме кристаллита, преобразуется в комплекс на поверхности следующим образом:  $[\text{Me}^{n+p}\square^e] \rightarrow [\text{Me}^{n+p}\text{O}^e]_{\text{surf}}$ . Выше было показано, что долгоживущие комплексы с переносом заряда находятся в триплетном спиновом состоянии. Согласно оценкам, сделанным в работе [11], на формирование катионной вакансии в оксидах металлов затрачивается энергия порядка 1–5 eV. Следовательно, в комплексе  $[\text{Me}^{n+p}\text{O}^e]_{\text{surf}}$  аккумулирована энергия такого порядка. Тем самым соблюдены все необходимые и достаточные условия для того, чтобы на поверхности кристаллита  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  комплекс с переносом заряда  $[\text{Co}^{2+p}\text{O}^e]_{\text{surf}}$  стал партнером молекулы кислорода  $^T\text{O}_2$  по триплет-синглетному переходу в ходе реакции "тушения кислородом возбужденного триплета". В результате, как отмечалось выше, участники реакции оказываются в синглетном состоянии: один — в основном ( $[\text{Co}^{2+p}\text{O}^e]_{\text{surf}}$ ), другой — в возбужденном ( $^S\text{O}_2$ ). Синглетный кислород может десорбировать с поверхности, а комплекс  $[\text{Co}^{2+p}\text{O}^e]_{\text{surf}}$  из синглетного спинового состояния может в результате аннигиляции пары  $e + p$  диссоциировать на ион  $\text{Co}^{2+}$  и поверхностный радикал-кислород  $\text{O}^\bullet$ . Это означает гибель поверхностных катионных вакансий при десорбции синглетного кислорода. Этот процесс, по-видимому, и наблюдали в работе [10] как эмиссию синглетного кислорода с поверхности дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  при  $150^\circ\text{C}$ .

Таким образом, независимыми экспериментальными исследованиями [10] установлено, что поверхностные катионные вакансии участвуют в спиново-селективном процессе возбуждения синглетного кислорода при адсорбции на поверхности дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  кислорода воздуха. Это означает, что с поверхностной катионной вакансией связана парамагнитная пара [8,9], которая является партнером молекулы кислорода воздуха по триплет-синглетному переходу. Такой парамагнитной парой может быть комплекс с переносом заряда  $[\text{Co}^{2+p}\text{O}^e]_{\text{surf}}$ , образующийся при формировании поверхностной катионной вакансии. Спиновая эволюция комплекса  $[\text{Co}^{2+p}\text{O}^e]_{\text{surf}}$  в синглетное состояние может привести к диссоциации его на ион  $\text{Co}^{2+}$  и поверхностный радикал-кислород  $\text{O}^\bullet$ , т.е. к гибели катионной вакансии, к уменьшению дефектности и увеличению стехиометричности пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ . Внешнее магнитное поле влияет на спиновую динамику парамагнитных пар (комплексов с переносом заряда  $[\text{Co}^{2+p}\text{O}^e]_{\text{surf}}$ ); вероятно, оно ускоряет их эволюционный переход в синглетное спиновое состояние [8,9], губительное для катионных вакансий. Диссоциация комплексов  $[\text{Co}^{2+p}\text{O}^e]_{\text{surf}}$  увеличивает долю ионов  $\text{Co}^{2+}$  и соответственно вклад А-подрешетки в мессбауэровский эмиссионный спектр пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , измеренный после воздействия магнитного поля. Иными словами, внешнее магнитное поле способствует увеличению степени стехиометричности дефектных пленок  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ .

Однако, возможно, магнитное поле только инициирует цепной восстановительный процесс в механически напряженной твердотельной матрице дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ . Началом цепного процесса восстановления в такой твердотельной матрице может быть появление под влиянием внешнего магнитного поля радикальных атомов кислорода  $\text{O}^\bullet$  в узлах решетки, как, например, в эксперименте с восстановительным взрывом, который был инициирован ударной волной, в дефектном оксиде цинка  $\text{ZnO}$  [12].

Таким образом, влияние магнитного поля на неравновесную структуру дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ , вероятно, не является исключительным свойством данной оксидной системы. С этой точки зрения важно сообщение, сделанное авторами упоминавшейся выше работы [5], о том, что у гамма-оксида железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , полученного окислением магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , после первых тестовых испытаний в магнитных полях стали наблюдаться экспериментальные результаты, характерные для исходного магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Дело в том, что все три оксида ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) имеют структуру шпинели, и поэтому (пренебрегая некоторыми особенностями структуры каждого из них) дефектную пленку  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  можно считать аналогом нестехиометрического оксида  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  или, что то же самое, нестехиометрического магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Поэтому влияние внешнего магнитного поля на структуру этих оксидов, по-видимому, должно иметь похожий характер. Если предположить, что в работе [5] в процессе окисления магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  был получен

нестехиометрический гамма-оксид железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что весьма вероятно, тогда влияние внешнего магнитного поля на неравновесную структуру этого оксида могло вызвать его восстановление до исходного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , как в случае дефектной пленки  $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ .

Мы проверили это предположение соответствующими исследованиями методом мессбауэровской спектроскопии и в следующих работах сообщим об их результатах: о том, как влияет магнитное поле разной напряженности, разной частоты и конфигурации на степень стехиометричности (или степень дефектности) оксидов железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$ .

В заключение автор выражает глубокую благодарность сотрудникам ЛЯС НИИЯФ МГУ С.К. Годовикову и С.И. Рейману за помощь в работе.

## Список литературы

- [1] Ф.Х. Чибирова, И.Д. Белова, Д.С. Захарьин, С.И. Рейман, Ю.Е. Рогинская, Ю.Н. Веневцев. ФТТ **26**, 3, 890 (1984).
- [2] F.Kh. Chibirova, D.S. Zaharjin, Yu.E. Roginskaya, I.D. Balova, S.K. Godovikov. Proc. Int. Conf. on the Applications of Mössbauer Effect. Alma-Ata (1983). P. 274.
- [3] F.Kh. Chibirova, I.D. Belova, D.S. Zaharjin, Yu.E. Roginskaya. Proc. Int. Meeting on Highly Dispersed Iron Oxides and Corrosion. Leningrad (1983). P. 20.
- [4] Г.М. Калева, Е.Д. Политова, Ю.Е. Рогинская, Ф.Х. Чибирова. ЖФХ **66**, 11, 3052 (1992).
- [5] V.S. Speriosu, M.M. Chen, T. Suzuki. IEEE Trans. Magn. **25**, 5, 3875 (1989).
- [6] W. Kündig, M. Kobelt, H. Appel, G. Constabaris, R.H. Lindquist. J. Phys. Chem. Sol. **30**, 819 (1969).
- [7] G.W. Simmons, A. Vertes, M.L. Varsanyi, H. Leidheiser. J. Electrochem. Soc. **126**, 2, 187 (1979).
- [8] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН **155**, 1, 3 (1988).
- [9] А.Л. Бучаченко, А.Л. Сагдеев, К.М. Салихов. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Наука, Новосибирск (1978). 296 с.
- [10] И.Д. Белова, С.А. Завьялов, Ю.Е. Рогинская. ЖФХ **60**, 9, 2338 (1986).
- [11] А.И. Гусев, С.И. Алямовский, Ю.Г. Зайнулин, Г.П. Швейкин. Успехи химии **55**, 12, 2067 (1986).
- [12] М.Ю. Моисеев, В.А. Онищенко, В.П. Шанторович. ЖТФ **55**, 7, 1444 (1985).