

УДК 549.73

©1993

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРИТОВ КАЛИЯ

О.А.Бажов, Г.А.Петраковский, К.А.Саблина, Е.Н.Матвейко

Методы эффекта Мессбауэра в ферритах калия $K_yFe_{11-x}Ga_xO_{17}$ ($x = 0, 0.85, 1.55$; $y = 1.35, 1.51, 1.61, 1.62$) обнаружены три неэквивалентные $12k$ -позиции, наличие которых обусловлено распределением калия по трем кристаллографическим позициям проводящего слоя. Оценены заселенности этих позиций и содержание калия в ферритах.

Большой интерес к ферриту калия, $KFe_{11}O_{17}$, имеющему структуру β -алюмина, проявлен исследователями как к представителю ионных проводников, обладающему магнитными свойствами. Элементарная ячейка гексагональной структуры β -алюмина содержит два шпинельных блока, связанных двойной осью отражения. В шпинельных блоках различают четыре типа катионных узлов. Четыре октаэдрические $2a$ -позиции на элементарную ячейку находятся внутри шпинельных блоков, а восемь октаэдрических $12k$ -позиций граничит с проводящими слоями. Из восьми тетраэдрических $4f$ -позиций половина граничит с проводящими слоями.

Известны еще две структуры β -алюминов, β'' и β''' . Ромбическая структура β'' -алюмина содержит три шпинельных блока, связанных тройной осью вращения. Гексагональная структура β''' -алюмина подобна структуре β -алюмина, но имеет шесть шпинельных слоев кислорода вместо четырех.

При антиферромагнитном упорядочении ниже $T_N \approx 800$ К феррит калия проявляет необычную температурную зависимость магнитной восприимчивости [1]. Высокая ионная двумерная проводимость обусловлена тем, что в проводящих слоях лишь около трети междоузлий занято ионами калия и кислорода. Считается [2-4], что одновалентные катионы при малом содержании в феррите занимают узлы типа Бивера-Росса (БР). При большом содержании они статистически распределяются, кроме БР, и по свободным узлам типа анти-Бивера-Росса (аБР), и межкислородным позициям (mO). Исходя из результатов подгонки интенсивностей модельных спектров к интенсивностям экспериментальных рентгеновских спектров соединений типа β -алюмина, ряд авторов [5-7] считает, что аБР-позиции не могут заселяться, в то время как авторы [8-10] свидетельствуют о частичной заселенности всех трех позиций. Вероятно, распределение по узлам проводящего слоя зависит от сорта одновалентных катионов [11]. В феррите калия, согласно рентгеновским исследованиям [7], заселены лишь два типа позиций, БР и mO . Методом эффекта Мессбауэра разрешены и идентифицированы [12,13] компоненты спектра четырех неэквивалентных позиций ионов железа в шпинельных блоках феррита.

Информация о распределении ионов калия не извлекалась, хотя форма линий спектра от 12*k*-позиций железа свидетельствует о наличии по крайней мере двух неэквивалентных 12*k*-позиций.

В настоящей работе с помощью эффекта Мессбауэра на порошковых и монокристаллических образцах ферритов калия и образцах с частичным замещением железа галлием мы обнаружили три неэквивалентные 12*k*-позиции, наличие которых связываем с распределением калия по трем кристаллографическим позициям проводящего слоя. Заселенности этих позиций зависят от содержания калия и галлия в феррите. Из анализа интенсивностей спектральных линий монокристаллических образцов сделан вывод о том, что магнитные моменты ионов железа лежат в плоскости, перпендикулярной *c*-оси. При отжиге в магнитном поле феррит разлагается с образованием гематита.

1. Эксперимент

Монокристаллы $K_yFe_{11-x}Ga_xO_{17}$ ($x = 0, 0.85, 1.55$; $y = 1.35, 1.51, 1.61, 1.62$) выращены методом спонтанной кристаллизации из расплава, где в качестве растворителя использовались KF и V_2O_5 . Исходные компоненты V_2O_5 , KF, K_2CO_3 и $Fe_2O_3(Ga_2O_3)$ в соотношении 1 : 4 : 1 : 1 просушивались, размельчались, размешивались и наплавлялись в платиновый тигель. Синтез проводился в печи с программным регулятором температуры, позволяющим поддерживать температуру постоянной с погрешностью не более $\pm 0.1^\circ C$ в течение длительного времени. Температурный режим синтеза проходил по схеме: подъем температуры со скоростью $100^\circ/ч$ до $1207^\circ C$ (при этом на дне тигля температура была $1200^\circ C$), выдержка при этой температуре 10 ч, охлаждение до $1150^\circ C$ со скоростью $3^\circ/ч$, дальнейшее охлаждение до $900^\circ C$ со скоростью $6^\circ/ч$. Кристаллы отмывались от растворителя и сопутствующих фаз в горячей воде. Монокристаллы имели вид шестиугольных пластинок с максимальными размерами $3 \times 3 \times 2$ мм. Рентгеновский анализ подтвердил однофазность состава монокристаллов и соответствие параметров решетки литературным данным [7] в пределах разрешающей способности ($\sim 5\%$). *c*-Ось решетки перпендикулярна плоскости выращенных пластин. Количественный рентгенофазный анализ показал, что содержание галлия в кристаллах соответствует содержанию его в исходной шихте. Анализ на содержание калия не проводился.

Мессбауэровские измерения проведены при комнатной температуре как на мозаичных образцах, так и на порошках, полученных измельчением монокристаллов. Мозаичные образцы набраны из пластин толщиной 8 – 11 мкм, ориентированных *c*-осью параллельно направлению γ -излучения. В плоскости, перпендикулярной *c*-оси, пластины ориентированы произвольно. Спектры Мессбауэра измерены на спектрометре NTA-1024, работающем с источником $Co^{57}(Cr)$ и откалиброванным по гематиту и нитропруссиду натрия. Расшифровка спектров проводилась в линейном приближении, т.е. в предположении, что спектр является линейной комбинацией подспектров, соответствующих различным неэквивалентным позициям мессбауэровских ионов в решетке. В рамках метода наименьших квадратов и предположения лоренцевой формы линий параметры парциальных спектров варьировались по методу наискорейшего спуска при подгонке суммарного спектра к экспериментальному.

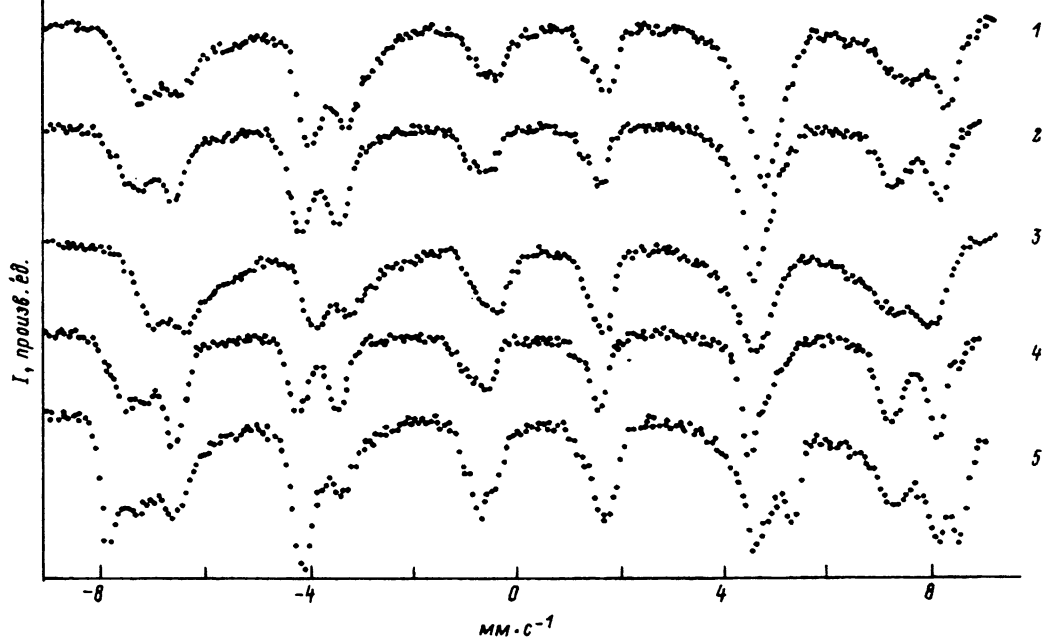


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ферритов калия.

- 1 и 2 — мозаичные образцы $K_{1.6}Fe_{11}O_{17}$ и $K_{1.51}Fe_{10.15}Ga_{0.85}O_{17}$ соответственно,
 3 — порошок $K_{1.62}Fe_{9.45}Ga_{1.55}O_{17}$,
 4 — порошок $K_{1.35}Fe_{11}O_{17}$,
 5 — порошок $K_{1.61}Fe_{11}O_{17}$ после отжига при 800 К в магнитном поле 10 кЭ в течение 2 ч.

2. Результаты

Мессбауэровские спектры исследованных ферритов показаны на рис. 1. Расшифровка спектров привела к результатам, сведенным в табл. 1, где введены следующие обозначения: I — долевая площадь парциального спектра, связанного с соответствующей кристаллографической позицией, определена в предположении одинаковой вероятности эффекта Мессбауэра для всех кристаллографических узлов; δ — химический изомерный сдвиг, измеренный относительно нитропрусида натрия; H — сверхтонкое поле на ядре Fe^{57} ; Γ — полуширина линии спектра; ε — квадрупольный сдвиг, оцененный из разности расщеплений пятой-шестой и первой-второй линий зеемановского секстета; $4fs$ — тетраэдрические позиции внутри шпинельного блока; $4fb$ — тетраэдрические позиции, граничащие с проводящим слоем (мостиковые); $12k$, $12k'$ и $12k''$ — три неэквивалентные $12k$ -позиции, которые идентифицируем и обсудим ниже. В последних трех столбцах табл. 1 приведены долевые заселенности позиций БР, аБР и mO калием, оцененные из нижеследующего анализа.

Двухвалентного железа в пределах ошибки измерения в кристаллах не обнаружено. Отжиг кристаллов при 1000 К в течение 1 ч не влияет на параметры спектров в пределах ошибки измерения. Спектры легко разлагаются на шесть зеемановских секстетов. Исходя из величин химических сдвигов и площадей, четыре секстета приписаны октаэдрическим позициям феррита и обозначены как $2a$, $12k$, $12k'$ и $12k''$, а оставшиеся два приписаны тетраэдрическим позициям. Тетраэдрический секстет, име-

Параметры мессбауэровских спектров и долевые заселенности калием позиций БР, аБР и тО в ферритах. Погрешности: $I \pm 0.05$; $H \pm 5$ кЭ; δ, Γ и $\epsilon \pm 0.02$ мм \cdot с $^{-1}$.

Номер образца	Феррит		2a	4fs	4fb	12k	12k'	12k''	БР	аБР	тО
1	K _{1.61} Fe ₁₁ O ₁₇	I	0.06	0.21	0.22	0.20	0.15	0.16	} 0.43	0.18	0.39
		δ	0.62	0.57	0.52	0.65	0.65	0.61			
		H	510	487	469	436	420	380			
		Γ	0.11	0.21	0.33	0.20	0.20	0.40			
		ϵ	-0.02	-0.03	0.14	-0.10	-0.14	-0.11			
2	K _{1.51} Fe _{10.15} Ga _{0.85} O ₁₇	I	0.07	0.18	0.20	0.27	0.14	0.14	} 0.49	0.17	0.34
		δ	0.63	0.57	0.51	0.65	0.65	0.60			
		H	517	493	477	439	424	380			
		Γ	0.11	0.21	0.28	0.22	0.17	0.48			
		ϵ	-0.02	-0.03	0.14	-0.10	-0.14	-0.11			
3	K _{1.62} Fe _{9.45} Ga _{1.55} O ₁₇	I	0.25	0.27	0.27	0.18	0.12	0.18	} 0.38	0.15	0.47
		δ	0.57	0.55	0.55	0.65	0.65	0.63			
		H	473	448	448	423	396	357			
		Γ	0.28	0.37	0.37	0.23	0.26	0.43			
		ϵ	0.01	0.08	0.08	-0.09	-0.10	-0.10			
4	K _{1.35} Fe ₁₁ O ₁₇	I	0.06	0.20	0.22	0.34	0.18	—	} 0.74	0.26	—
		δ	0.64	0.57	0.51	0.65	0.65	—			
		H	519	496	484	445	431	—			
		Γ	0.11	0.19	0.24	0.21	0.18	—			
		ϵ	-0.04	-0.03	0.16	-0.09	-0.15	—			
5	Образец № 1 после отжига в магнитном поле	I	0.26	0.29	0.10	0.15	0.15	0.05	}	0.26	—
		δ	0.65	0.54	0.55	0.64	0.66	0.61			
		H	517	495	478	440	426	399			
		Γ	0.15	0.22	0.46	0.23	0.13	0.44			
		ϵ	-0.04	-0.06	0.07	-0.11	-0.16	-0.14			

ющий меньший химический сдвиг и большую ширину линий, приписав $4fe$ -позициям на основании того, что мостиковые тетраэдрические узлы имеют короткую связь с кислородом проводящего слоя, т.е. более ковалентны, а разупорядоченность в проводящем слое приводит к уширению спектральных линий.

Отношения интенсивностей линий всех парциальных зеemanовских секстетов для мозаичных образцов близки к $3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3$, что свидетельствует о том, что магнитные моменты ионов всех неэквивалентных позиций феррита лежат в плоскости, перпендикулярной c -оси.

При допировании феррита галлием возрастает относительная заселенность железом $12k$ -позиций, а заселенность $4f$ -позиций уменьшается. Это свидетельствует о том, что галлий размещается в тетраэдрических позициях, что является обычным для ферритов со структурой шпинели. Но в пределах экспериментальной ошибки невозможно заметить предпочтения к $4fs$ - или $4fb$ -позициям. Дальнейшее увеличение содержания галлия в феррите приводит к такому уширению линий спектра, что разрешение $2a$ - и $4fs$ -секстетов становится невозможным. В то же время можно заметить уменьшение заселенностей октаэдрических позиций железом, что указывает на возможность размещения в них галлия.

3. Обсуждение результатов

Идентифицируем позиции $12k$, $12k'$ и $12k''$. На рис. 2 показано схематическое представление проекции ближайших ионов на проводящую плоскость в рамках одной элементарной ячейки. Позиция БР в проводящем слое располагается между тремя ионами кислорода соседних слоев и поэтому характеризуется потенциальной ямой и устойчивостью для одновалентного катиона. Позиция аБР находится на линии, соединяющей два кислорода соседних слоев, поэтому для катионов с большим радиусом считается неустойчивой. Три позиции mO на элементарную ячейку предполагаются виновниками «просачивания» одновалентных катионов по проводящей плоскости.

При $y > 1$ в $K_yFe_{11}O_{17}$ появляется вероятность размещения более одного K^+ в элементарной ячейке. Если предположить упорядоченное размещение кислорода в проводящем слое, то очевидно, что имеются лишь четыре возможные конфигурации распределения K^+ -катионов (рис. 3). В конфигурации a катион K^+ занимает БР-позицию; все $12k$ -позиции феррита эквивалентны и имеют по одному соседнему K^+ в проводящем слое. Эта конфигурация характеризует стехиометричный $KFe_{11}O_{17}$. В конфигурации b два катиона K^+ на элементарную ячейку располагаются в БР-и аБР-позициях. В том случае все $12k$ -позиции также эквивалентны и имеют по два K^+ -соседа в проводящем слое. Эта конфигурация характерна для феррита со структурой β'' -алюмина. Конфигурации c и d имеют два K^+ -катиона на элементарную ячейку, расположенных в mO -позициях проводящего слоя. В этих случаях имеем по два типа неэквивалентных $12k$ -позиций: часть $12k$ -позиций имеет K^+ -соседа в проводящем слое в направлении по c -оси, а оставшиеся не имеют. Распространенности этих двух типов позиций относятся как $2 : 1$.

Опираясь на отмеченные выше конфигурации распределения катионов K^+ в проводящем слое, можно предположить, что $12k$ -секстет в

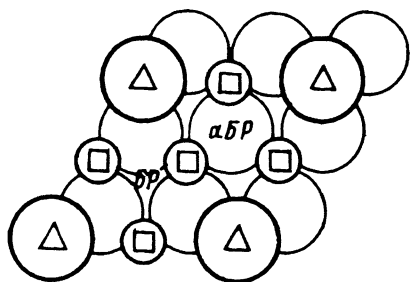


Рис. 2. Схематическое представление проекции соседних ионов на проводящую плоскость в феррите калия.

Большие жирные кружки — кислород в проводящей плоскости, большие тонкие кружки — соседние слои кислорода под и над проводящим слоем, квадраты — $12k$ -позиции (вторые соседи) под и над проводящим слоем, треугольники — $4fb$ -позиции под и над проводящим слоем, малые кружки — mO -позиции в проводящем слое.

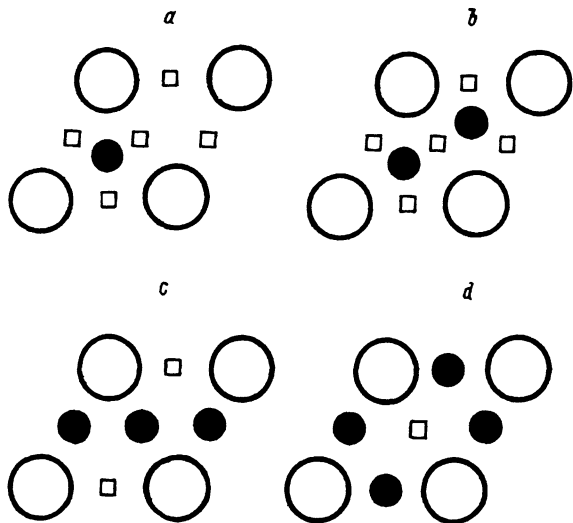


Рис. 3. Возможные конфигурации распределения катионов калия (черные кружки) в проводящем слое феррита $K_yFe_{11}O_{17}$.

месбауэровском спектре (табл. 1) связан с железом, имеющим одного K^+ -соседа в БР-позиции проводящего слоя, и характеризует стехиометричный $KFe_{11}O_{17}$. $12k'$ -секстет связан с железом, имеющим два K^+ -соседа в БР- и аБР-позициях, и характеризует $K_2Fe_{11}O_{17}$. Секстет $12k''$ приписываем двум типам ионов железа в $12k$ -позиции, которые имеют и не имеют соседнего K^+ в mO -позиции проводящего слоя. Ввиду неустойчивости этой mO -позиции рентгеновские рефлексы размазаны [6,9,11]. Соответствующий месбауэровский секстет имеет большую ширину линий ($0.40 - 0.48 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$), свидетельствующую о том, что этот секстет может обуславливаться несколькими неэквивалентными позициями с мало отличающимися кристаллографическими параметрами, или одной позицией, имеющей флуктуирующее от узла к узлу искажение.

Согласно рассмотренным конфигурациям, секстеты $12k'$ и $12k''$ связаны с двумя катионами K^+ на элементарную ячейку и, следовательно, их заселенность определяется избыточным по сравнению со стехиометричным $KFe_{11}O_{17}$ содержанием калия в феррите. Отсюда легко оценить полное содержание калия в феррите и заселенности БР-, аБР- и mO -позиций. Содержание калия указано в химических формулах ферритов, а заселенности позиций проводящего слоя приведены в последних столбцах табл. 1. Погрешность оценки этих величин составляет $\pm(0.05 - 0.1)$.

В табл. 2 дано сравнение заселенностей позиции БР, аБР и mO в феррите калия, известных из литературы. Распределение калия по позициям

Долевые заселенности позиций БР, аБР и тО калием, оцененные различными авторами

	БР	аБР	тО	Литературная ссылка
$K_{1.32}Fe_{11}O_{17}$	0.59	—	0.41	[⁸]
$K_{1.32}Fe_{11}O_{17}$	0.54	—	0.46	[⁶]
$K_{1.3}Fe_{11}O_{17}$	0.6	0.11	0.29	[¹⁰]
$K_{1.55}Fe_{11}O_{17}$	0.48	—	0.52	[⁷]
$K_{1.35}Fe_{11}O_{17}$	0.74	0.26	—	Наст.раб.
$K_{1.61}Fe_{11}O_{17}$	0.43	0.18	0.39	←→

проводящего слоя зависит от концентрации калия в феррите, которая в свою очередь зависит от условий синтеза образцов.

Факт разрешения секстетов от железа, находящегося в 12k-позициях и имеющего различное число и местоположение катионов K^+ в своей окрестности, свидетельствует о значительном влиянии ионов K^+ на параметры сверхтонкой структуры спектра соседних ионов железа. Появление среди соседей второго катиона K^+ в аБР-позиции уменьшает сверхтонкое поле на ядре железа 12k-позиции на ~ 15 кЭ относительно такового для стехиометричного $KFe_{11}O_{17}$, не влияя на величину химсдвига. Перемещение катиона K^+ из БР-позиции в тО-позицию уменьшает поле на соседнем ионе железа на ~ 55 кЭ и химсдвиг на ~ 0.05 мм \cdot с⁻¹. Вероятно, катионы K^+ заметно влияют на ковалентность связи железо-кислород. Эти эффекты свидетельствуют о возможности косвенной связи между шпинельными блоками по цепочкам $Fe(12k) - O - K^+ - O - Fe(12k)$. Эффективность или деструктивность вклада этой связи в антиферромагнитное взаимодействие через мостиковые тетраэдрические катионы можно оценить при исследовании влияния распределения K^+ по трем (БР, аБР и тО) позициям на температуру Нееля. Для этого необходимо провести мессбауэровские (в отсутствие внешнего магнитного поля) измерения T_N . Из сравнения результатов измерения для образцов № 1 и 4 табл. 1 видно, что перераспределение калия по трем позициям или уменьшение его содержания в феррите приводит к заметному увеличению сверхтонкого поля во всех позициях железа при комнатной температуре. Т.е. температурные зависимости подрешеточных намагниченностей для ферритов № 1 и 4 существенно отличаются. В такой ситуации перспективно провести анализ результатов в рамках модели косвенной связи [¹⁴]. Такой анализ может дать информацию о параметре электронного переноса Fe(4fb)-кислород, обуславливающим антиферромагнитную связь между шпинельными блоками, и о возможном участии K^+ в формировании магнитного упорядочения. Эти исследования мы предполагаем провести в ближайшем будущем:

Отжиг образца № 1 в табл. 1 в магнитном поле 10 кЭ в течение 2 ч приводит к существенному изменению мессбауэровского спектра (образец № 5). Резко возрастают заселенности позиций внутри шпинельных блоков (2a и 4fs) по сравнению с заселенностями позиций 4fb и 12k.

Вероятно, при магнитном отжиге происходит перестройка феррита или разложение. Из [15,16] известно, что структуры алюминов β , β'' и β''' в зависимости от условий синтеза могут существовать в одном образце. При перестройке β -алюмина к β''' (химическая формула $K_yFe_{17}O_{25}$) произойдут пятикратное возрастание числа $2a$ -позиций и двукратное возрастание $4fs$ -позиций. Рентгеноструктурный анализ обнаружил появление фазы гематита при магнитном отжиге нашего феррита. Мессбауэровские параметры гематита близки к параметрам октаэдрических позиций шпинели. Возможно, феррит калия разлагается через промежуточную структуру β''' -алюмина.

Итак, методом эффекта Мессбауэра обнаружены неэквивалентные $12k$ -позиции железа в феррите калия. Неэквивалентность позиций связана с распределением калия по БР-, аБР- и mO -позициям проводящего слоя. Исходя из значительной зависимости параметров сверхтонкой структуры спектров от местоположения ионов калия в решетке, высказано предположение о возможном участии калия в образовании антиферромагнитной связи между шпинельными блоками наряду с мостиковыми тетраэдрическими катионами.

Измерения на мозаичных образцах показали, что магнитные моменты ионов железа неэквивалентных позиций феррита лежат в плоскости, перпендикулярной c -оси. Отжиг феррита в магнитном поле приводит к разлодку с образованием гематита, возможно, через промежуточную структуру β''' -алюмина.

Список литературы

- [1] Gorter E.W. // Phil. Res. Rep. 1954. V. 9. P. 361.
- [2] Beevers C.A., Ross M.A. // Z. Krist. 1937. V. 97. P. 59.
- [3] Wang J.C., Gaffari M., Sang-il Choi // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. N 2. P. 772-778.
- [4] Dudley G.J., Steele B.C.H. // J. Sol. St. Chem. 1977. V. 21. P. 1-12.
- [5] Peters C.R., Bettman M., Moore J.W., Glid M.D. // Acta Cryst. 1971. V. B27. N 9. P. 1826-1834.
- [6] Dermier P.D., Remeika J.P. // J. Sol. Chem. 1976. V. 17. N 3. P. 245-253.
- [7] Boilot J.P., Colomban P., Collin G., Comes R. // Sol. St. Ionics. 1980. V. 1. P. 69-76.
- [8] Mc Whan D.B., Allen S.J., Remeika J.P., Dermier P.D. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. N 14. P. 953-956.
- [9] Roth W.L. // J. Sol. St. Chem. 1972. V. 4. N 1. P. 60-75.
- [10] Collin G., Boilot J.P., Kahn A., Thery J., Comes R. // J. Sol. St. Chem. 1977. V. 21. N 4. P. 283-292.
- [11] Kodama T., Muto G. // J. Sol. St. Chem. 1976. V. 17. N 1. P. 61-70.
- [12] Howe A.T., Dudley G.J. // J. Sol. St. Chem. 1976. V. 18. P. 149-153.
- [13] Howe A.T., Dudley G.J. // J. Sol. St. Chem. 1979. V. 30. P. 150-170.
- [14] Bayukov O.A., Savitskii A.F. // Phys. Stat. Sol (b). 1989. V. 152. P. K51-K53.
- [15] Bevan D.J.M., Hudson B., Moseley P.T. // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. N 8. P. 1073-1084.
- [16] Romanov V.P., Candela G.A., Roth R.S., Swatzendruber L.J. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 10. P. 6455-6458.

Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
4 ноября 1992 г.