

УДК 549.73

©1995

МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДНОГО ФЕРРИТА

О.А.Баяков, Г.А.Петраковский, К.А.Саблина, А.Ф.Савицкий

Институт физики им. Л.В.Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук,
660036, Красноярск, Россия
(Поступила в Редакцию 23 января 1995г.)

В результате мессбауэровских исследований обнаружено, что значительная часть октаэдрических катионов железа в медном феррите (30–50%), имеющих среди своих тетраэдрических соседей ион меди, находится в сильно-ковалентном состоянии.

При исследовании медного феррита методом эффекта Мессбауэра обнаружено [1], что тетраэдрические (А) и часть октаэдрических (В) катионов железа неразличимы в спектре и определение катионного распределения возможно лишь во внешнем магнитном поле [2]. Дальнейшие исследования разбавленных ферритов меди [3–7] посвящены обнаружению яфет–кителевской магнитной структуры и оценке величин обменных взаимодействий на основе концентрационных зависимостей сверхтонких полей «видимых» секстетов двух позиций железа, но без учета «скрытой» части В-катионов, которая может составлять ~ 40% от общего числа В-катионов железа.

В настоящей работе путем тщательного мессбауэровского измерения сделана попытка выделения и идентификации этой особой части В-катионов. Феррит меди синтезирован по обычной керамической технологии. Тетрагональная структура достигнута медленным охлаждением образца от 900°С до комнатной температуры со скоростью 5 К/ч, а кубическая — закалкой от 900°С в жидкий азот на печи-катапульте со скоростью 10⁶ К/с. Рентгеновский анализ показал однофазную шпинельную структуру для обоих образцов. Мессбауэровские измерения проведены при комнатной температуре на спектрометре NTA-1024, работающем с источником Co-57(Сг), на образцах толщиной 5 мг(Fe)/см². Расшифровка спектров проводилась в линейном приближении в рамках метода наименьших квадратов и предположения лоренцевой формы линии. Спектры Мессбауэра тетрагонального и кубического ферритов меди и положения линий парциальных секстетов, полученные в результате расшифровки, показаны на рисунке. Спектр тетрагонального феррита однозначно аппроксимируется

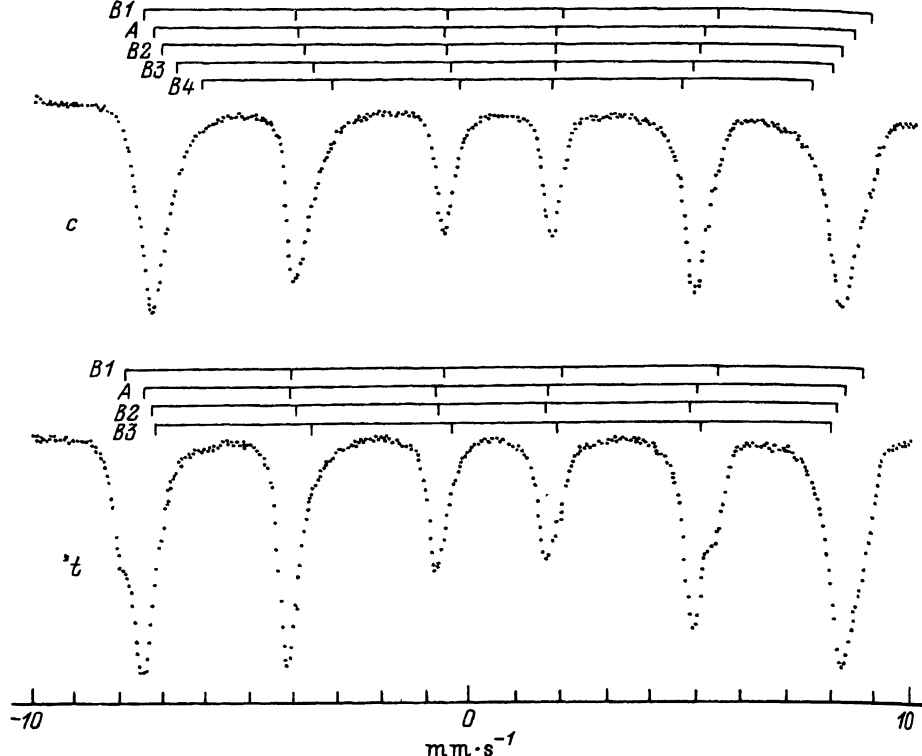


Рис. 1. Мессбауэровские спектры и положение линий парциальных секстетов для тетрагонального (*t*) и кубического (*c*) медных ферритов.

четырьмя, а кубического — пятью парциальными секстетами. Введение дополнительных секстетов приводит или к нефизичным параметрам сверхтонкой структуры, или к нескольким решениям.

Поскольку *A*-катионы имеют 12 соседних *B*-катионов в шпинельной решетке, то замещение среди *B*-катионов практически не дает разрешенных в спектре парциальных секстетов. Поэтому спектр от всех *A*-катионов мы аппроксимируем одним секстетом, обозначая его буквой *A*. Для *B*-катионов, исходя из относительной доли ионов меди в тетраэдрических узлах [8] в тетрагональном (0.08) и кубическом (0.18) ферритах, мы рассчитали вероятности возможных конфигураций окружающих ионов в предположении статистического распределения меди по позициям кристалла. При сравнении с экспериментом учтены конфигурации, имеющие вес $\geq 3\%$. Оказалось, что заселенности парциальных экспериментальных секстетов удачно интерпретируются, если возможные конфигурации окружающих катионов сгруппировать следующим образом. Секстет *B1* обусловлен *B*-катионами железа, имеющими конфигурации соседних катионов $(6\text{Fe})[5\text{Fe}1\text{Cu}]$ и $(6\text{Fe})[4\text{Fe}2\text{Cu}]$, где в круглых скобках указаны число и сорт соседних *A*-катионов, а в квадратных скобках — число и сорт соседних *B*-катионов. Секстет *B2* обусловлен ионами, имеющими конфигурации $(5\text{Fe}1\text{Cu})[5\text{Fe}1\text{Cu}]$, $(5\text{Fe}1\text{Cu})[4\text{Fe}2\text{Cu}]$, $(5\text{Fe}1\text{Cu})[3\text{Fe}3\text{Cu}]$ и $(5\text{Fe}1\text{Cu})[2\text{Fe}4\text{Cu}]$. Секстет *B3* — $(6\text{Fe})[3\text{Fe}3\text{Cu}]$ и $(6\text{Fe})[2\text{Fe}4\text{Cu}]$. Секстет *B4* — $(4\text{Fe}2\text{Cu})[4\text{Fe}2\text{Cu}]$ и $(4\text{Fe}2\text{Cu})[3\text{Fe}3\text{Cu}]$.

Мессбауэровские параметры тетрагонального (*t*) и кубического (*c*) ферритов меди

Секстет		δ	H	ϵ	Γ	S	
						Эксперимент	Расчет
<i>A</i>	<i>t</i>	0.28	482	0.01	0.48	0.42	0.46
	<i>c</i>	0.30	480	0.08	0.50	0.38	0.41
<i>B1</i>	<i>t</i>	0.38	508	-0.50	0.42	0.21	0.16
	<i>c</i>	0.39	501	-0.01	0.36	0.09	0.11
<i>B2</i>	<i>t</i>	0.27	469	-0.01	0.38	0.17	0.17
	<i>c</i>	0.29	467	-0.02	0.46	0.31	0.28
<i>B3</i>	<i>t</i>	0.38	463	-0.68	0.94	0.19	0.21
	<i>c</i>	0.39	414	-0.04	0.74	0.10	0.10
<i>B1</i>	<i>t</i>	—	—	—	—	—	—
	<i>c</i>	0.34	448	-0.07	0.42	0.11	0.10

Примечание. δ — химический изомерный сдвиг относительно α -Fe, ($\pm 0.02 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$), H — сверхтонкое поле на ядре железа ($\pm 5 \text{ kOe}$), ϵ — квадрупольное расщепление, оцененное из положений внешних линий ($\pm 0.04 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$), Γ — ширина линии на полувысоте ($+0.04 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$), S — долевая площадь парциального секстета, экспериментальная и вычисленная.

Мессбауэровские параметры обнаруженных секстетов приведены в таблице. Достаточно хорошее согласие вычисленных и экспериментальных заселенностей позиций шпинели оправдывает выбранную интерпретацию. Оказываются неожиданными следующие результаты: 1) большая часть ($\sim 30\%$ для тетрагонального и $\sim 50\%$ для кубического ферритов) октаэдрических катионов железа (*B2*) находится в сильно-ковалентном состоянии; 2) квадрупольное расщепление для ковалентной части *B*-катионов железа мало и в кубическом, и тетрагональном ферритах; 3) сильно искаженные конфигурации железа в кубическом феррите меди отсутствуют.

В ферритах-шпинелях из-за большого объема кислородного октаэдра электронная плотность на ядре центрального катиона существенно меньше, чем для тетраэдра, что отражается на величине химического изомерного сдвига. Обычно химический сдвиг на ядре октаэдрического трехвалентного железа на $0.01 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ больше, чем для тетраэдрического катиона. Данный факт отражает тем самым то, что ковалентность связи *B*-катиона существенно меньше, чем ковалентность связи *A*-катиона. Отражением большей ковалентности связи *A*-катиона является и меньшая величина сверхтонкого поля на ядре по сравнению с полем на ядре *B*-катиона. Характерные для октаэдрических катионов трехвалентного железа в структуре шпинели величины химических сдвигов и сверхтонких полей имеют *B1*- и *B3*-катионы как в тетрагональном, так и в кубическом ферритах меди. Для *B2*-катионов железа мы наблюдаем величину химического сдвига, сравнимую с химическим сдвигом для ковалентного *A*-узла. Величина же сверхтонкого поля для них заметно меньше, чем для *A*-узла. Это свидетельствует о том, что ковалентность связи *B2*-катионов выше, чем для тетраэдри-

ческих катионов. Доля $B2$ -катионов среди всех октаэдрических катионов достаточно велика и составляет $\sim 30\%$ для тетрагонального (0.17 от 0.58) и $\sim 50\%$ для кубического (0.31 от 0.62) ферритов меди.

Из состава конфигураций, обуславливающих секстет $B2$, видно, что к ковалентности $B2$ -катионов железа приводит появление иона меди среди ближайших A -соседей, в то время как число соседних B -катионов меди не влияет существенно на ковалентность связи. Известно [9], что ионы двухвалентной меди в тетраэдрической координации приводят к искажению Яна-Теллера с отношением осей $c/a < 1$ в противоположность отношению $c/a > 1$ для октаэдрической координации в медной шпинели. В таком случае общий для соседних тетраэдра и октаэдра ион кислорода подвержен двукратному перемещению в результате искажения Яна-Теллера. Вероятно, эти перемещения и приводят к локальному сжатию вокруг части B -катионов и как следствие к усилению ковалентности связи.

Сильная ковалентность может привести к размазыванию (делокализации) внешних электронов железа и как следствие к экранированию заряда окружающей решетки, в результате чего градиент электрического поля на ядре уменьшается. Малое наблюдаемое квадрупольное расщепление может оказаться следствием этого эффекта.

Общепризнано, что локальные искажения присутствуют в кристалле и при малых концентрациях ян-теллеровских ионов. Отсутствие секстетов с большим квадрупольным расщеплением в кубическом феррите меди может быть обусловлено усреднением статистически распределенных по трем [100] осям искажений, но это должно приводить к значительному уширению линий для кубического феррита по сравнению с тетрагональным, а этого не наблюдается. Вероятно, при низкой концентрации ян-теллеровских ионов искажения носят динамический характер, который при критической концентрации преобразуется в статический.

Таким образом, природа аномальной ковалентности части октаэдрических катионов железа в медном феррите скорее всего заключена в совместном действии ян-теллеровских искажений октаэдрических и тетраэдрических ионов двухвалентной меди.

Список литературы

- [1] Evans B.J., Hafner S., Kalvius G.M. Phys. Lett. **23**, 1, 24 (1966).
- [2] Evans B.J., Hafner S.S. J. Phys. Chem. Sol. **29**, 9, 1573 (1968).
- [3] Patil V.U., Kulkarni R.G. Solid State Commun. **31**, 8, 551 (1979).
- [4] Panicker V.G., Rao S.N., Kulkarni R.G. Solid State Commun. **43**, 8, 647 (1982).
- [5] Kulkarni R.G., Patil V.U. J. Mater. Sci. **17**, 3, 843 (1982).
- [6] Kulkarni R.G., Panicker V.G. J. Mater. Sci. **19**, 3, 890 (1984).
- [7] Pandya P.B., Joshi H.H., Kulkarni R.G. J. Mater. Sci. Lett. **10**, 10, 474 (1991).
- [8] Rechenberg H., Stierstadt K. Z. Angew. Phys. **17**, 3, 242 (1964).
- [9] Ohnishi H., Teranishi T. J. Phys. Soc. Jap. **16**, 1, 35 (1961).