

УДК 539.125.5.162.2

© 1990

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $Fe_{1-x}O$ В ОБЪЕМНОМ И МЕЛКОДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИЯХ

И. А. Булат, Ю. Л. Пашковский, О. П. Семенчева

Методом неупругого рассеяния холодных нейтронов при $E_0=4.43$ мэВ и $T=293$ К измерена плотность фононных состояний $g(\epsilon)$ поликристаллического $Fe_{1-x}O$ при $x=0.08$ и средних размерах кристаллитов 100 и менее 1 мкм. В процессе измерения использовалась методика разделения вкладов решеточного и магнитного рассеяния нейтронов на переходах неполностью замороженного орбитального момента иона Fe^{2+} . Дополнительные особенности $g(\epsilon)$ при низких энергиях и существенно подавленная плотность состояний мелкодисперсного порошка в области оптических частот объясняются присутствием вакансий и кластеров дефектов.

Вюстит относится к группе моноокислов $3d$ -переходных металлов со структурой типа NaCl и обладает антиферромагнитным упорядочением при температурах ниже $T_N=198$ К [1]. Магнитный фазовый переход сопровождается слабым ромбоэдрическим искажением кристаллической решетки. Среди данной группы моноокислов вюстит выделяется рядом характерных физико-химических свойств. При температурах ниже 843 К он нестабилен и разлагается на Fe_3O_4 и α -Fe. На фазовой диаграмме [2] область стабильности по составу смещена в сторону избытка кислорода, и в химической формуле $Fe_{1-x}O$ значение x для закаленного материала может составлять 0.05—0.15.

Другой особенностью монооксида железа является наличие, как и у CoO, неполностью замороженного орбитального момента у иона Fe^{2+} . Основное состояние $Fe^{2+} \ ^5D_4$ в кристалле расщепляется кубическим кристаллическим полем на низкоэнергетический триплет Γ_5 и возбужденный дублет Γ_3 . Спин-орбитальное взаимодействие в свою очередь расщепляет триплет на три мультиплета с $J=1, 2, 3$. Дальнейшее усложнение системы энергетических уровней осуществляется тригональным полем, возникающим при ромбоэдрическом искажении решетки.

Известны экспериментальные исследования дисперсионных кривых для фононов в $Fe_{1-x}O$ при $x=0.07$ в трех высокосимметричных направлениях зоны Бриллюэна [3]. Полученные результаты анализировались на основе модели жестких ионов и оболочечной, а константы «лучшей» из них использовались для вычисления плотности фононных состояний.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию плотности фононных состояний монооксида железа $Fe_{1-x}O$ при $x=0.08$ методом неупругого рассеяния холодных нейтронов на поликристаллических образцах в объемном и мелкодисперсном состояниях. Результаты исследования сопоставляются с данными вычислений на основе оболочечной модели [3].

1. Образцы и методика эксперимента

Измерения выполнены при 293 К на спектрометре по времени пролета холодных нейтронов [4] с начальной энергией 4.43 мэВ и углом регистра-

ции 90°. В качестве исходного материала для приготовления образцов использовалось щавелевокислое железо двухводное $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «Ч» (основные примеси: SO_4 — 0.1 %, Fe^{3+} — 0.4 %). Вюстит получался путем разложения исходного материала и последующей закалки в воде. Разложение осуществлялось в печи с известным температурным градиентом. Материал в кварцевой ампуле с водяным затвором располагался в низкотемпературной части печи при 500 К для отделения воды, а затем перемещался в зону с температурой 1265 К, и безводный аксалат железа разлагался с выделением CO , CO_2 и вюстита. Средний размер частиц полученного порошка, по данным измерений на электронном микроскопе, составлял около 1 мкм. Для изготовления объемного образца полученный мелкодисперсный порошок прессовался в таблетки, которые отжигались в кварцевой ампуле с водяным затвором в течение суток при 1300 К. После отжига проводилась повторная закалка. Средний размер частиц отожженного образца составлял около 100 мкм.

На синтезированных образцах Fe_{1-x}O были проведены нейтроно- и рентгенографический фазовые анализы, измерена зависимость намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля до 5 кЭ при комнатной температуре и определена постоянная кристаллической решетки. Фазовый анализ не выявил присутствия посторонних фаз. Вместе с тем нейтронограмма мелкодисперсного порошка имеет уширенные у основной рефлекс по сравнению с объемным материалом. Нелинейная зависимость намагниченности в поле до 3 кЭ показала наличие ферромагнитной примеси около 0.8 вес. % (если примесью является Fe_3O_4). Постоянные решетки обоих образцов одинаковы и $a = 4.308 \pm 0.001 \text{ \AA}$, что соответствует составу Fe_{1-x}O при $x = 0.08$ [5].

Наличие неполностью замороженного орбитального магнитного момента у Fe_{1-x}O существенно затрудняет получение информации о плотности фононных состояний из данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов. В измеряемом сечении присутствуют одновременно два вклада: рассеяние на фононах и рассеяние на переходах между уровнями, образованными расщеплением триплета Γ_5 под влиянием спин-орбитального взаимодействия. Величины обоих вкладов одного порядка, и возникает проблема их разделения.

Дважды дифференциальное сечение однофононного когерентного рассеяния медленных нейтронов на поликристалле в некогерентном приближении имеет вид

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = A \frac{x_1^4 - x_2^4}{k_0^2} \frac{g(x, \varepsilon)}{2\varepsilon [\exp(\varepsilon/k_B T) - 1]} \quad (1)$$

Сечение рассеяния медленных нейтронов на системе из N невзаимодействующих ионов, обладающих как спиновым, так и орбитальным моментами с полным моментом J , есть

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = N \left(\frac{1.91e^2}{2m_e c^2} g_J \right)^2 f^2(x) \frac{k}{k_0} \sum_{n, m} P_n |\langle n | \hat{J}_\perp | m \rangle|^2 \exp \left\{ -4 \ln 2 \left(\frac{E_n - E_m - \varepsilon}{\gamma_{nm}} \right)^2 \right\}, \quad (2)$$

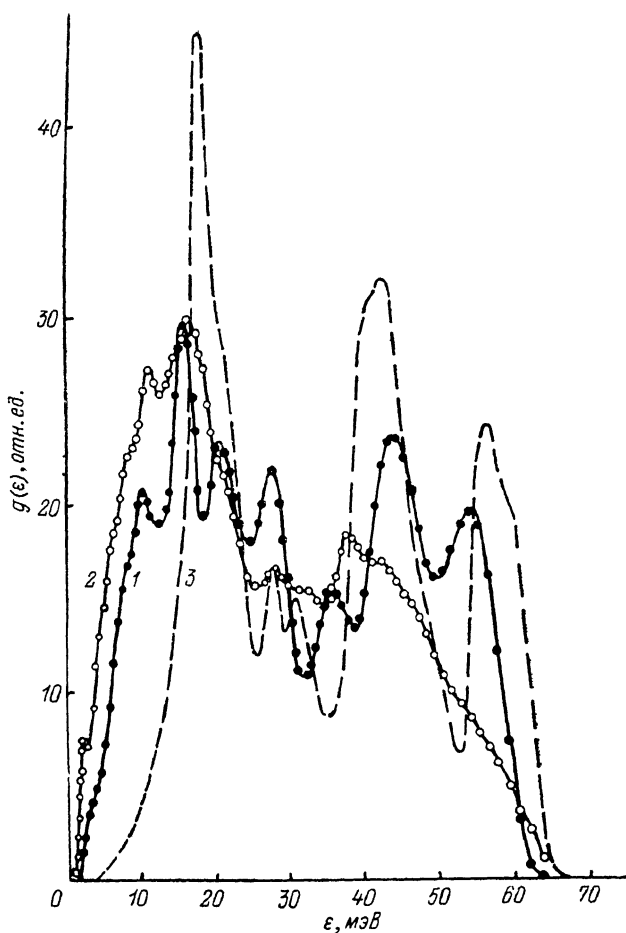
где $f(x)$ — магнитный дипольный форм-фактор; k_0, k — волновые векторы падающих и рассеянных нейтронов; x — передача волнового вектора; P_n — больцмановский фактор заселенности; $|\langle n | \hat{J}_\perp | m \rangle|^2$ — магнитно-дипольная вероятность перехода с уровня $|n\rangle$ на уровень $|m\rangle$; γ_{nm} — ширина спектральной линии перехода с уровня $|n\rangle$ на уровень $|m\rangle$.

Соотношения (1), (2) существенно зависят от x , причем (1) увеличивается с ростом x (или угла рассеяния) как $(x_1^4 - x_2^4)/k_0^2$, а (2), наоборот, уменьшается как $(k/k_0)f^2(x)$.

Для подавления вклада магнитного рассеяния в измеряемую интенсивность нами осуществлялось суммирование сечения неупругого рассеяния холодных нейтронов в процессе эксперимента в интервале углов рассеяния 80—180°. Это позволило усреднить сечение по сферическому

слою в обратной решетке толщиной $2\pi/a$ и увеличить отношение между интенсивностями фонованого и магнитного рассеяния по сравнению с обычным экспериментом при угле рассеяния 90° почти на порядок величины при передаче энергии 15 мэВ.

Обработка результатов измерений выполнена в некогерентном приближении, и ее процедура подробно описана ранее [6]. Для вычислений сечений двукратного и двухфононного рассеяния использовался спектр $g(\epsilon)$, полученный на основе оболочечной модели [3].



Плотность фонованых состояний $Fe_{1-x}O$.

1 — объемный образец, 2 — мелкодисперсный образец, 3 — расчет по модели [3].

2. Результаты и их обсуждение

В ходе эксперимента были измерены два энергетических спектра рассеянных нейтронов на объемном материале и мелкодисперсном порошке $Fe_{1-x}O$. Эти данные использовались для восстановления функции $g(\epsilon)$ востита. Полученные результаты приведены на рисунке вместе с $g(\epsilon)$, вычисленной на основе оболочечной модели [3]. Расчет учитывал взаимодействия, включая вторых соседей и только дипольную деформацию электронной оболочки. Данная модель хорошо описывает ход дисперсионных кривых в направлениях высокой симметрии кристаллической решетки $Fe_{1-x}O$ при $x=0.07$. Приведенные экспериментальные спектры исправлены на функцию разрешения спектрометра по методу, описанному в [7].

Основные особенности измеренной $g(\epsilon)$ объемного образца находятся при $\epsilon=54.5, 44.0, 36.0, 28.0, 21.0, 16.0, 10.8$ мэВ. Вычисленный спектр

качественно описывает поведение функции $Fe_{1-x}O$, но имеют место и значительные различия. Они наиболее выражены в оптической части спектра. Эксперимент обнаруживает более низкую частоту как продольных, так и поперечных оптических колебаний, что приводит к уменьшению граничной частоты спектра, а поперечные колебания расщепляются на два пика (36.0 и 44.0 мэВ). В области акустических частот для LA - и TA -фононов расчет и эксперимент согласуются лучше, хотя и здесь наблюдаются несколько заниженные значения частот измеренного спектра по сравнению с вычисленным. Другим характерным отличием рассматриваемого спектра является избыточная плотность состояний в интервале энергий ниже 15 мэВ с хорошо выраженным максимумом при 10.8 мэВ.

Особенности $g(\epsilon)$ образца в мелкодисперсном состоянии практически совпадают по энергии с эквивалентными им у объемного, особенно в акустической части спектра. Плотность состояний для первого здесь существенно выше и подавлена в оптической области. Спектр мелкодисперсного порошка заметно деформирован: щель между оптическими и акустическими колебаниями смещена на сторону высоких частот.

Вычисления $g(\epsilon)$ на основе элементарной модели [3] базируются на представлениях об идеальной кристаллической решетке FeO типа $NaCl$. Однако известно, что решетки монооксидов $3d$ -переходных металлов являются дефектными. Роль дефектов в ряду NiO , CoO , FeO , MnO нарастает. Структура дефектов закаленного нестехиометрического вюстита исследовалась неоднократно [8-12]. Показано, что наряду с вакансиями Fe^{2+} в тетраэдрических междоузлиях присутствуют ионы Fe^{3+} , а также кластеры дефектов с отношением числа вакансий к междоузельным атомам 4 : 1, 6 : 2, 8 : 3, 12 : 4 и др. более сложные, являющиеся комбинациями базового кластера 4 : 1. Отношение числа вакансий к междоузельным атомам зависит от состава вюстита, достигая максимального значения 4 на фазовой границе железа [13].

Известны расчеты по динамике кристаллической решетки в присутствии простейших дефектов типа вакансии, дивакансия или вакансии и атом в междоузлии [14-16]. Основной вывод этих работ состоит в том, что в дефектной решетке резко падает плотность высокочастотных оптических состояний, а вблизи вакансий появляются дополнительно низкочастотные колебания. Для решеток с более сложными кластерами дефектов такого рода вычисления отсутствуют, хотя из общей теории следует, что формирование кластеров дефектов должно приводить к появлению низкочастотных резонансных мод, имеющих трансляционно-либрационный характер [17].

Наблюдаемое уменьшение плотности фононных состояний объемного образца $Fe_{1-x}O$ при низких энергиях по сравнению с мелкодисперсным при сохранении неизменным положения особенностей в шкале энергии может означать, что при отжиге количество дефектов уменьшается, а их структурный тип остается прежним. Уменьшение ширины рефлексов на нейтронogramме объемного образца также свидетельствует об отжиге дефектов.

По-видимому, единственные известные в литературе данные о плотности фононных состояний дефектной решетки в присутствии кластеров дефектов получены для Pb [18] методом каналирования электронов. Исследовалось влияние низкотемпературного облучения ионами кислорода с энергией 10 мэВ на функцию $g(\epsilon)$ свинца. По мере нарастания дозы облучения в спектре фононов появляется особенность при 2.25 мэВ, а затем еще две при 1.5 и 2.8 мэВ. Отжиг при 305 К приводит к полному устранению избыточной фононной плотности. Указанные особенности в спектре фононов облученного свинца авторы связывают с образованием кластеров дефектов.

В случае $Fe_{1-x}O$ полный отжиг дефектов не наблюдается, и это понятно поскольку только их присутствие и стабилизирует решетку $NaCl$ вюстита.

Таким образом, обнаруженные в экспериментальных спектрах фононов $Fe_{1-x}O$ низкочастотные особенности и уменьшение по сравнению с идеальным кристаллом плотности оптических колебаний можно объяснить

присутствием вакансий и кластеров дефектов в кристаллической решетке метастабильного нестехиометрического вюститита.

В заключение авторы выражают благодарность К. И. Янушкевичу и В. П. Дымонту за проведение измерений при аттестации образцов, а Г. М. Северин за помощь при обработке результатов.

Список литературы

- [1] Roth W. L. // *Acta Cryst.* 1960. V. 13. N 2. P. 140—149.
- [2] Darken L. S., Gurry R. W. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1945. V. 67. N 6. P. 1398—1412.
- [3] Kugel G., Carabalas C., Hennion B., Prevot B., Revcolevschi A., Tocchetti A. // *Phys. Rev. B: Sol. St.* 1977. V. 16. N 1. P. 378—385.
- [4] Сирота Н. Н., Булат И. А., Пашковский Ю. Л., Смолик Ч. К. // *Изв. АН БССР, сер. физ.-мат.* 1975. № 2. С. 64—68.
- [5] Akimitsu M., Mizoguchi T., Akimitsu J., Kimura S. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1983. V. 44. N. 6. P. 497—505.
- [6] Булат И. А., Маковецкий Г. И., Пашковский Ю. Л., Семенчева О. П., Смолик Ч. К. // *ФТТ.* 1984. Т. 26. № 1. С. 14—18.
- [7] Маковецкий Г. И., Смолик Ч. К. // *ДАН БССР.* 1982. Т. 26. № 9. С. 794—796.
- [8] Coch F., Cohen J. B. // *Acta Cryst.* 1969. V. B25. N 2. P. 275—287.
- [9] Catlow C. R. A., Fender B. E. F. // *J. Phys. Cr Sol. St. Phys.* 1975. V. 8. N 20. P. 3267—3279.
- [10] Andersson B., Sletnes J. O. // *Acta Cryst.* 1977. V. A33. N 2. P. 268—276.
- [11] Vempati C. S., Jacobs P. W. // *Cryst. Latt. Def. a. Amorph. Mat.* 1983. V. 10. N 1. P. 19—25.
- [12] Andersson A. B., Grimes R. W., Heuer A. H. // *J. Sol. St. Chem.* 1984. V. 55. N 3. P. 356—361.
- [13] Mrowec S., Podgórecka A. // *J. Mater. Sci.* 1987. V. 22. N 12. P. 4181—4189.
- [14] Suzuki K., Schmeitzer D., Maradudin A. A. // *J. Phys. (Fr).* 1981. V. 42. N 21. Suppl. coll. N C6. P. 640—642.
- [15] Moleko L. K., Glude H. R. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 1984. V. 30. N 8. P. 4215—4229.
- [16] Gohnson R. A. // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. N 4. P. 2014—2018.
- [17] Dissado L. A. // *Chem. Phys.* 1984. V. 91. N 2. P. 183—199.
- [18] Adrian H., Saemann-Ischenko G. // *Sol. St. Comm.* 1984. V. 51. N 5. P. 305—308.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Поступило в Редакцию
3 ноября 1989 г.