

О форме K -краев поглощения железа в моноферритах со структурой шпинели $Me(Mg, Mn, Ni, Zn)Fe_2O_4$

© Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров

Донской государственный технический университет,
344010 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: root@sintez.rnd.su

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2000 г.
В окончательной редакции 18 мая 2000 г.)

С использованием программы FEFF8 произведен расчет XANES K -краев поглощения железа в чистом металле и в моноферритах стехиометрического состава $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$. Подтверждено изменение энергетического положения Fe K -краев при переходе от чистого железа к моноферритам, обнаруженное в эксперименте. Показано, что направление такого смещения одинаково в ферритах со структурой нормальной шпинели ($MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$) и обращенной шпинели ($MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$), однако численные значения теоретических сдвигов Fe K -краев хорошо согласуются с экспериментальными только в нормальных шпинелях.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния типов металлических ионов и их расположения в тетраэдрических и октаэдрических позициях шпинельной структуры $Me(Mg, Mn, Ni, Zn)Fe_2O_4$ на форму и энергетическое положение K -края поглощения железа. XANES-особенности спектров поглощения рассчитывались с помощью программы FEFF8 [1,2], открывающей новые возможности по сравнению с предыдущими версиями, такие как: 1) построение самосогласованных кристаллических потенциалов всех атомов, входящих в каждое соединение; 2) использование полных многократных путей рассеяния в пределах выбранного размера кластера; 3) построение K -краев поглощения с различной ориентацией спина у поглощающего атома железа. Дополнительные возможности FEFF8 многократно увеличивают время расчетов даже при использовании самых современных компьютеров, поэтому размеры кластеров пришлось ограничить количеством атомов, дающих удовлетворительный результат при сравнении с экспериментом.

1. Методика расчета

Кристаллическая структура шпинелей, имеющих пространственную группу $O_h^7-F\bar{3}d$, представляет плотную гранецентрированную кубическую упаковку атомов аниона, образующих тетраэдрические и октаэдрические пустоты, частично занимаемые катионами [3,4].

Ферриты $MnFe_2O_4$ и $ZnFe_2O_4$ имеют структуру нормальной шпинели, так как катионы марганца или цинка располагаются в тетраэдрических, а катионы железа — в октаэдрических позициях. Таким образом, на формальную единицу AB_2O_4 должен приходиться один катион $Me(Mn, Zn)$ в тетраэдре A и два катиона железа в октаэдре B . Однако в феррите $MnFe_2O_4$ восемь тетраэдрических положений занимают не только ионы Mn^{2+} , но и Fe^{3+} в соотношении $0.8Mn^{2+}+0.2Fe^{3+}$ в расчете на один A -узел [5]. Соответственно 16 октаэдрических узлов занимают не только ионы железа Fe^{3+} ,

но и марганца Mn^{2+} в соотношении $0.2Mn^{2+}+1.8Fe^{3+}$ в расчете на оба B -узла. В связи с этим в настоящем расчете вместо формулы $MnFe_2O_4$ использовалась формула $Fe_xMn_{1-x}[Fe_yMn_{2-y}]O_4$, где x и y — концентрации катионов в узлах A и B соответственно.

Ферриты $MgFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$ имеют структуру обращенной шпинели, в которой половина ионов железа находится в тетраэдрах, а другая половина и все ионы $Me(Mg, Ni)$ — в октаэдрах. Поскольку ферриты $Me(Mn, Mg, Ni)Fe_2O_4$ являются антиферромагнетиками, то магнитные моменты ионов металлов, расположенных в A -узлах, принимались параллельными друг другу, но противоположными магнитным моментам атомов, находящихся в B -узлах. Исключением является шпинель $ZnFe_2O_4$, не обладающая магнитными свойствами из-за наличия в ней немагнитного иона цинка, что способствует антипараллельной ориентации спинов ионов железа, расположенных в одной октаэдрической подрешетке. Постоянные решеток a , а также величины анионных параметров u , учитывающих смещение атомов кислорода из своих идеальных позиций в направлении $[111]$, приведены в таблице. Таким образом, в расчетах K -краев поглощения железа в $Me(Mn, Ni)Fe_2O_4$ использовались кластеры, состоящие из шести типов атомов: 1) центральный поглощающий атом железа с определенной ориентацией спинового магнитного момента; 2, 3) ионы железа с двумя противоположными ориентациями спина, расположенные в соответствующих координационных сферах; 4, 5) ионы $Me(Mn, Ni)$, также учитывающие разную ориентацию магнитных моментов; 6) ионы кислорода. Соответственно в шпинелях $Me(Mg, Zn)Fe_2O_4$ кластер содержал только пять типов атомов, так как магний и цинк не обладают магнитными свойствами.

XANES-расчеты Fe K -спектров всех исследуемых ферритов проводились в рамках единой расчетной модели.

1) Максимальный размер кластера (N_{max}) не превышал 1000 атомов.

Постоянные решеток (a), анионные параметры (u), сдвиги Fe K -краев (ΔE), зарядность ионов Fe (q_{Fe}/e), а также параметры расчетной модели в чистом железе и в ферритах $\text{Me}(\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$

Материал		α -Fe	MnFe_2O_4	ZnFe_2O_4	MgFe_2O_4	NiFe_2O_4
$a, \text{\AA}$ [5]		2.86	8.512	8.442	8.364	8.340
u [4]		–	0.385	0.385	0.381	0.381
$\Delta E, \text{eV}$	[5]	0	8.3 ± 0.5	7.3 ± 0.6	6.3 ± 0.3	6.0 ± 0.4
	настоящая работа	0	~ 8	~ 7	~ 9	~ 9
$q_{\text{Fe}}/e \equiv n$	$n \uparrow$	0.009	0.203	0.231	0.234	0.263
	$n \downarrow^*$	0.004	0.042	0.009	0.034	0.04
N_{max}	Fe_t	–	–	–	984	984
	Fe_o	–	981	981	974	974
	α -Fe	965	–	–	–	–
RPATH, \AA	Fe_t	–	–	–	13.62	13.58
	Fe_o	–	13.78	13.66	13.48	13.44
	α -Fe	14.02	–	–	–	–
N_{FMS}	Fe_t	–	–	–	29	29
	Fe_o	–	27	27	27	27
	α -Fe	27	–	–	–	–
$R_{\text{FMS}}, \text{\AA}$	Fe_t	–	–	–	3.49	3.48
	Fe_o	–	3.74	3.71	3.66	3.65
	α -Fe	4.01	–	–	–	–
$L_{\text{Fe}_t-\text{O}}, \text{\AA}$		–	–	–	1.90	1.89
$L_{\text{Fe}_o-\text{O}}, \text{\AA}$		–	2.05	2.03	2.04	2.04
КЧ	Fe_o	–	6–O 6–Fe 6–Mn	6–O 6–Fe 6–Zn	6–O 2–Fe, 4–Mg 6–Fe	6–O 2–Fe, 4–Ni 6–Fe
		–	–	–	4–O 6–Fe 6–Mg	4–O 6–Fe 6–Ni
		–	–	–	–	–
$a-b, \text{eV}$	[5]	23.5	12.1	17.5	15.2	16.5
	настоящая работа	24.1	11.8	18.8	16.8	16.0

*Стрелкой \uparrow обозначен спин "вверх"; \downarrow — спин "вниз".

2) Процедура полного многократного рассеяния (FMS) проводилась на кластере до 30 атомов (N_{FMS}).

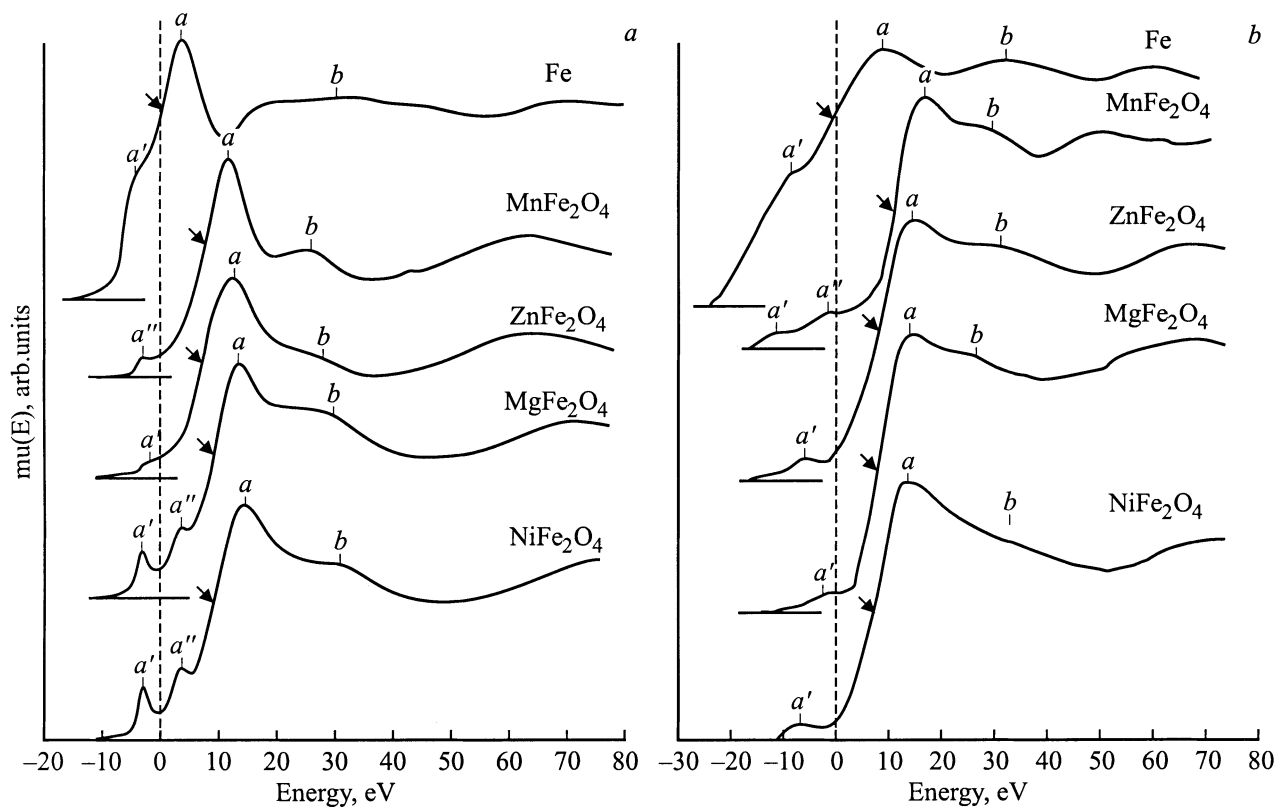
3) В пределах наибольшего пути рассеяния (RPATH), длина которого ограничилась максимальными размерами кластера, учитывались только значимые пути рассеяния с кратностью 8.

4) В данных расчетах использовался обменный потенциал Хедина–Лунквиста, причем процедура самосогласования кристаллического потенциала (SCF) также проводилась на кластере до 30 атомов, а число итераций (петель) достигало 10.

Значения величин наибольших путей рассеяния, межатомных расстояний $L_{\text{Fe-O}}$, $L_{\text{Me-O}}$, а также размеры кластеров (N_{max} , N_{FMS}), координационные числа (КЧ) и типы атомов ближайшего окружения указаны в таблице.

2. Результаты расчетов и их обсуждение

На рисунке представлены Fe K -края поглощения в чистом железе и в ферритах $\text{Me}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$, рассчитанные с помощью FEFF8. Шкала энергий на рисунке, a , является относительной, где за нуль (E_0) принято положение края поглощения в чистом железе. Выбор такой шкалы обусловлен необходимостью сравнения теоретических Fe K -спектров с экспериментальными, изображенными на рисунке, b , где сдвиги K -краев поглощения железа при переходе к ферритам даются относительно чистого железа. Положения экспериментальных Fe K -краев взяты из работы [5]. Энергетическое положение теоретических K -краев поглощения



Fe К-края поглощения железа в моноферритах со структурой шпинели: *a* — теоретические, рассчитанные с помощью FEFF8, *b* — экспериментальные [5]. Стрелками указаны положения краев поглощения.

(E_0) определялось как точка перегиба арктангенсоиды, которой аппроксимировались теоретические Fe К-края во всех исследуемых моноферритах. Для сравнения теоретических К-краев поглощения с экспериментом необходимо учесть, что в шпинелях существуют два различных типа ионов железа с разной зарядностью и различной ориентацией спина. Экспериментальные Fe К-края [5], изображенные на рисунке, *b*, представляют собой усредненные спектры поглощения ионов железа. По этой причине теоретические Fe К-края, приведенные на рисунке, *a*, также являются суперпозицией Fe К-краев различных типов ионов железа.

Анализируя Fe К-спектры при переходе от чистого железа к моноферритам, необходимо отметить смещение края поглощения в высокоэнергетическую область на величину, не превышающую ~ 9 eV. Такая тенденция существует во всех указанных соединениях и не зависит от способа распределения катионов в элементарной ячейке, что хорошо коррелирует с экспериментом [5]. Однако, анализируя численные значения величин сдвигов К-краев поглощения железа в эксперименте и в проведенных расчетах (см. таблицу), мы видим, что хорошее согласие с экспериментом достигается только в нормальных шпинелях MnFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 . Наибольшее отличие численного значения сдвига Fe К-края по отношению к чистому металлу (~ 3 eV) наблюдается на теоретических кривых MgFe_2O_4 и NiFe_2O_4 , которые являются обращенными

шпинелями и где обнаружены интенсивные "наплывы" в предкраевой области (ПКО) спектра, не выявленные экспериментом (a'').

ПКО можно интерпретировать как переходы $1s$ -электронов в незанятые $3d$ -состояния, подобно тому как главный максимум связывается с переходом $1s$ -электронов в $4p$ -состояния [5]. Данный вывод подтверждается настоящим расчетом, в котором с использованием LDOS-карты программы FEFF8 рассчитаны локальные плотности $3d$ -электронных состояний железа, основной максимум которых расположен в той же энергетической области, что и наплывы a'' во всех указанных ферритах $\text{Me}(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Поскольку основные особенности XANES, в том числе и ПКО, связаны с рассеянием фотоэлектронной волны в сложном потенциальном рельефе атомов ближайшего окружения, то появление наплывов a'' в ПКО Fe К-спектров в MgFe_2O_4 и NiFe_2O_4 можно связать с существованием в обращенных шпинелях атомов железа двух типов, расположенных в тетраэдрических (Fe_t) и октаэдрических (Fe_o) пустотах в отличие от нормальных шпинелей MnFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 , где ионы железа расположены только в октаэдрах. Поскольку, как было сказано ранее, теоретические Fe К-спектры, являются суперпозицией К-спектров ионов железа не только с различной ориентацией спина, но и расположенных в неэквивалентных кристаллических позициях, то появление наплывов a''

может быть связано с различными межатомными расстояниями $Fe_T O$ и $Fe_O O$ и изменением рельефа ближайшего окружения поглощающего атома (см. таблицу). Отсутствие аналогичного усложнения в ПКО Fe K -спектра в $Mn_{0.8}Fe_{0.2}[Fe_{1.8}Mn_{0.2}]O_4$ может быть обусловлено тем, что количество атомов Fe_T мало по сравнению с Fe_O (в нормальных шпинелях $Fe_T = 0$, $Fe_O = 2$; в обращенных $Fe_T = 1$, $Fe_O = 1$ на формульную единицу AB_2C_4). Таким образом, появление дополнительных особенностей a'' должно быть связано не столько с типом атомов, входящих в ферриты помимо железа, сколько с их расположением в кристаллической решетке.

Дополнительное усложнение ПКО Fe K -края приводит к неоднозначности в определении "положения края", так как аппроксимирующая арктангенсоида преобразуется в избыточную экстремумами кривую, чем может быть частично объяснено расхождение теоретических и экспериментальных результатов. Однако величина расхождения теоретических и экспериментальных сдвигов в обращенных шпинелях не может быть объяснена только проблемами определения положения края (его середины). Как отмечено в монографии [5], при возрастании валентности железа Fe K -край должен все больше смещаться в высокоэнергетическую область. Увеличение зарядов ионов железа (q_{Fe}/e , где e — заряд электрона) при переходе от нормальных к обращенным шпинелям, которые рассчитаны с помощью FEFF8, хорошо коррелирует со все большим смещением Fe K -края (см. таблицу). Является ли полученный результат всеобщей закономерностью в тенденциях смещения краев поглощения в нормальных и обращенных шпинелях, должны показать дальнейшие расчеты других обращенных шпинелей. В настоящее время можно утверждать, что удовлетворительное согласие с экспериментом по форме Fe K -краев и энергетическим расстояниям ($a-b$) между главным краем поглощения a и наблюдаемыми четко выраженными особенностями b тонкой структуры спектров (см. таблицу), а также отражение общей тенденции смещения Fe K -края в высокоэнергетическую область как в нормальных, так и в обращенных шпинелях, показывают достаточную эффективность FEFF8-кода при расчете спектров поглощения.

Авторы статьи выражают благодарность А. Анкудинову (Национальная лаборатория в Лос-Аламосе, США) за предоставленную программу FEFF8 и оказанные консультации по ее использованию.

Список литературы

- [1] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson. Phys. Rev. **B58**, 2, 7565 (1998).
- [2] J.J. Rehr, R.C. Albers. Phys. Rev. **B41**, 12, 8139 (1990).
- [3] Е.В. Гортер. УФН **57**, 2, 279 (1955).
- [4] В.М. Таланов. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов. Изд-во Ростовского ун-та, Ростов (1986). 157 с.
- [5] Е.А. Жураковский, П.П. Киричок. Электронные состояния в ферромагнетиках. Наук. думка, Киев (1985). 280 с.