

06

## Рентгеноэлектронное и мессбауэровское исследования валентного состояния ионов переходных металлов в керамиках $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ )

© А.Г. Кочур<sup>1</sup>, К.А. Гуглев<sup>2</sup>, А.Т. Козаков<sup>2</sup>, С.П. Кубрин<sup>2</sup>, А.В. Никольский<sup>2</sup>, В.И. Торгашев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ростовский государственный университет путей сообщения,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup> Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Kozakov\_a@mail.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2015 г.)

Валентное состояние ионов переходных металлов в системе  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ) изучено с помощью рентгеновской фотоэлектронной и мессбауэровской спектроскопии. Показано присутствие в этой системе ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Относительные содержания  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  определены путем подгонки экспериментальных  $\text{Fe}2p$ -спектров суперпозицией теоретических спектров  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а также методом мессбауэровской спектроскопии.

Работа выполнена при частичной поддержке Минобрнауки РФ проект 1880 и в рамках проектной части государственного задания Департамента науки и технологий Минобрнауки России № 3.1137.2014К, а также соглашения № 14.607.21.0110 от 27.11.2014 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60714X0110.

### 1. Введение

Сегнетомагнетиками, или мультиферроиками, называются материалы, обладающие одновременно сегнетоэлектрическими и ферро/антиферромагнитными свойствами. Валентное состояние  $3d$ -переходных металлов в этих материалах представляет большой интерес для понимания физических явлений упорядочения электрической и магнитной подсистем, поскольку они в значительной степени обуславливают применение этих материалов в микроэлектронике, спинтронике и магнитной памяти. В последнее время наблюдается интерес к соединениям с общей формулой  $\text{Co}_{1-x}\text{A}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  (A — переходные металлы, такие как Cu, Fe, Mn), получаемым из  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  частичным замещением кобальта на другие переходные металлы, в том числе Fe [1–5]. Привлекательность для практических приложений таких соединений не в последнюю очередь обусловлена магнитными моментами электронов  $3d$ -оболочек переходных металлов и их взаимодействием с коллективизированными электронами внешних оболочек.

Кристаллическая структура исходного соединения  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  относится в кубической парафазе к структурному типу нормальной шпинели, в которой магнитные ионы  $\text{Co}^{2+}$  занимают тетраэдрически координированные позиции, а ионы  $\text{Cr}^{3+}$  расположены в октаэдрически координированных позициях [1]. В то же время априори неясно, как будет обстоять дело с валентностью железа при замещении им ионов кобальта в соединениях  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ , которая может, в зависимости от

соединения, быть равной 2, 3 и 4. В зависимости от валентности железа для данного  $x$  нельзя исключать и изменений в валентностях кобальта и хрома.

Целью настоящей работы является исследование валентного состояния ионов переходных металлов кобальта, железа и хрома в керамической системе  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ) методами рентгеновской фотоэлектронной и мессбауэровской спектроскопии.

### 2. Синтез керамических образцов

Образцы  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ) синтезированы по обычной керамической технологии путем проведения твердофазных реакций. В качестве исходных компонентов использовались оксиды  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , FeO и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  марок чистоты не хуже „чда“. Синтез проводили в воздушной атмосфере, температура первого отжига составляла  $1200^\circ\text{C}$ . Спекание керамики осуществляли в течение 2 h при  $1550^\circ\text{C}$ , после чего образцы охлаждали до комнатной температуры в течение 4 h. Полученные керамические образцы представляли собой цилиндрические таблетки диаметром 10 mm и толщиной 1–2 mm [4,5].

Рентгеноструктурные исследования выполнены на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, с использованием фильтрованного медного излучения  $\text{CuK}\alpha$ . Согласно полученным дифрактограммам, образцы с  $x = 0.1, 0.2, 0.5$  однофазны, они представляют собой твердые растворы со структурой шпинели.

**Таблица 1.** Элементный состав керамических образцов  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  по данным рентгеновского микроанализа и рентгеноэлектронной спектроскопии

x	Номинальный состав	Измеренный состав	
		Рентгеновский микроанализ	Рентгеноэлектронная спектроскопия
0.1	$\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{4.1}$	$\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$
0.2	$\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{1.9}\text{O}_{4.1}$	$\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_{3.8}$
0.5	$\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$	$\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{1.8}\text{O}_{3.8}$	$\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_{4.1}$

### 3. Фотоэлектронный и мессбауэровский эксперименты

Рентгеновские фотоэлектронные спектры с поверхности керамик получены с помощью рентгеновского фотоэлектронного микроскопа ESCALAB 250. Возбуждение рентгеноэлектронных спектров осуществлялось с помощью монохроматизированного излучения  $\text{AlK}\alpha$ -линии с энергией 1486.6 eV. Для нейтрализации зарядовых эффектов поверхность образца облучалась дополнительным потоком медленных электронов. Свободная от загрязнений поверхность создавалась скрайбированием образца алмазным надфилем в камере подготовки при давлении  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar. Содержание углерода на исследуемых поверхностях было исчезающе малым:  $\text{C}1s$ -рентгеноэлектронная линия едва превышала уровень фона, но была достаточной для калибровки значений энергии связи. В качестве реперных соединений для определения валентности ионов кобальта и хрома использовались керамика  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  и порошок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Мессбауэровские спектры образцов керамики  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ) измерялись на спектрометре MS1104Em производства НИИ физики ЮФУ в геометрии подвижного источника. В качестве источника использовался  $^{57}\text{Co}$  в матрице  $\text{Cr}$ . Изомерные сдвиги определены относительно металлического  $\alpha$ -Fe. Модельная расшивка спектров проводилась с помощью программы UnivemMS [6].

В табл. 1 приведены измеренные составы керамик, определенные двумя способами: методом рентгеноспектрального микроанализа [7] и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [8]. Относительная погрешность обоих методов составляет приблизительно 25%. Следует отметить, что данные микроанализа (столбец 3 табл. 1) представляют собой средние составы. Сравнение данных, полученных с помощью микроанализа и рентгеноэлектронной спектроскопии (столбцы 3 и 4 табл. 1), показывает, что объем и приповерхностный слой образцов заметно отличаются по элементному составу.

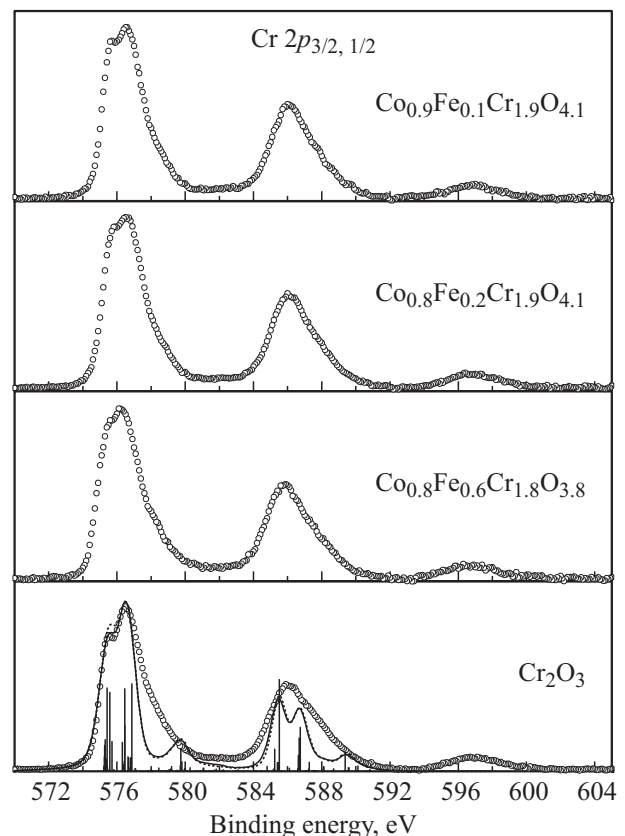
### 4. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены  $\text{Cr}2p$ -спектры керамических образцов  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ) в сравне-

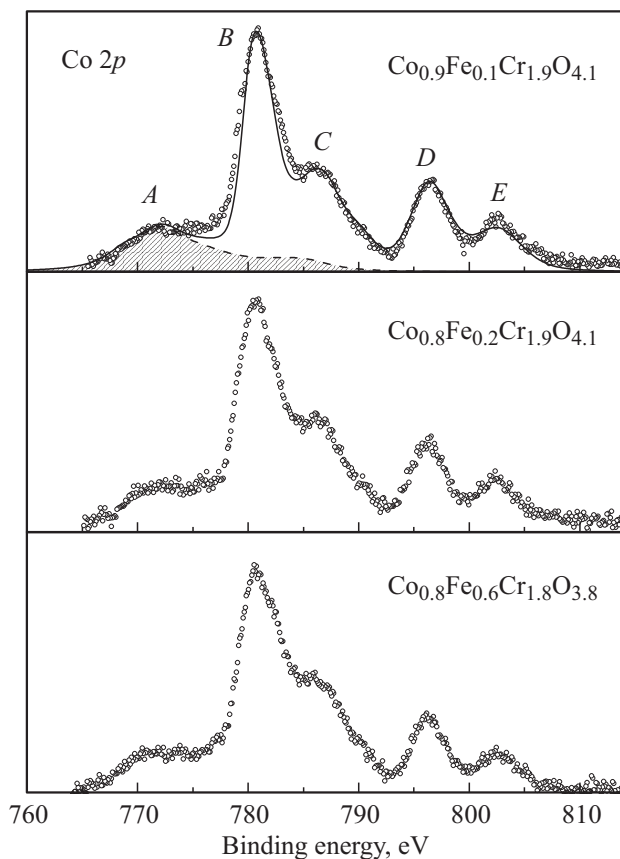
нии с  $\text{Cr}2p$ -спектром реперного соединения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . На нижней панели рис. 1 приведен также теоретический спектр иона  $\text{Cr}^{3+}$ , рассчитанный в приближении изолированного иона при температурах 0 и 295 К. Метод расчета описан в [5,9]. Расчет при температуре 295 К лучше согласуется с экспериментом, что подтверждает необходимость учитывать температурный эффект при теоретическом описании  $\text{Cr}2p$ -спектров [5,9].

Спин-дублетное расщепление является основным взаимодействием, определяющим структуру  $\text{Cr}2p$ -спектров. Пики спин-дублета  $\text{Cr}2p_{3/2}$  и  $\text{Cr}2p_{1/2}$  имеют дополнительную тонкую структуру, отражающую мультиплетное расщепление в конечном состоянии фотопоглощения из-за взаимодействия  $2p$ -дырки с незаполненной  $3d$ -оболочкой.

Как можно видеть из рис. 1,  $\text{Cr}2p$ -спектры образцов керамик  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ) по положению и форме очень близки к спектрам трехвалентного хрома в соединении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Это означает, что степень окисления хрома равна +3, и возможное присутствие ионов  $\text{Cr}$  с различной валентностью является незначительным. Энергии связи главного пика  $\text{Cr}2p_{3/2}$  равны 576.6 eV, что согласуется с данными для трехвалентного иона хрома (576.2–576.6 eV) [3,10–12].



**Рис. 1.** Рентгеноэлектронные  $\text{Cr}2p$ -спектры керамик  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Вертикальные линии разных размеров и сплошная кривая на нижней панели — теоретический  $\text{Cr}2p$ -спектр иона  $\text{Cr}^{3+}$  при температуре 295 К. Пунктирная линия — теоретический  $\text{Cr}2p$ -спектр  $\text{Cr}^{3+}$  при  $T = 0$  (572–594 eV).



**Рис. 2.** Рентгеноэлектронные  $Co2p$ -спектры керамик  $Co_{1-x}Fe_xCr_2O_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ). Сплошная линия на верхней панели представляет сумму теоретических спектров:  $Co2p$ -спектра иона  $Co^{2+}$  в тетраэдрическом окружении и  $CoL_3M_{23}M_{45}$  оже-спектра (заштрихованная область).

Для идентификации валентного состояния хрома также может быть использована величина расщепления  $\Delta E_{3s}$  между низкоспиновой и высокоспиновой компонентами  $Cr3s$ -спектра, которая зависит от числа неспаренных  $3d$ -электронов [13]. Экспериментально измеренные величины  $\Delta E_{3s}$  для  $Cr3s$ -уровня в соединениях с  $x = 0.1-0.5$  одинаковы и равны 4.1 eV, что согласуется с данными [14,15]. Это обстоятельство также свидетельствует о том, что хром в системе  $Co_{1-x}Fe_xCr_2O_4$  находится в трехвалентном состоянии.

На рис. 2 приведены рентгеноэлектронные  $Co2p$ -спектры, полученные с поверхностей образцов исследуемой системы. Известно, что на  $2p$ -спектры  $3d$ -соединений переходных металлов конца ряда оказывает существенное влияние явление переноса заряда (charge-transfer (CT)), возникающее от смешивания конфигураций основного состояния  $3d^n$  и состояния с переносом заряда  $3d^{n+1}L^{-1}$ , где  $L$  — высшие занятые орбитали атомов окружения (лигандов) [16,17]. Взаимное расположение главного  $3d^n$ -пика и спутника  $3d^{n+1}L^{-1}$  может быть различным. Как правило, в спектрах  $3d$ -переходных металлов до Mn спутники СТ малы, и основные спектральные линии соответствуют

$2p^53d^n$ -состояниям. По этой причине даже приближение изолированного иона достаточно хорошо описывает  $Mn2p$ -спектры [18–20]. Для более тяжелых  $3d$ -атомов, потенциал  $2p$ -вакансии, ощущаемый  $3d$ -электронами, часто становится больше, чем энергия переноса заряда  $L \rightarrow 3d$ , и  $2p^53d^{n+1}L^{-1}$ -состояния имеют более низкую энергию связи, а соответствующие компоненты рентгеноэлектронного спектра — большую интенсивность, чем компоненты, происходящие от основных  $2p^53d^n$ -состояний. Так, на рис. 2 в  $Co2p$ -спектрах пики  $B$  и  $D$  соответствуют состояниям переноса заряда  $2p^53d^{n+1}L^{-1}$ , а  $C$  и  $E$  — основным  $2p^53d^n$ -состояниям.

В [5,17] расчет  $Co2p$  и  $Ni2p$  рентгеновских фотоэлектронных спектров образцов системы  $Ni_{1-x}Co_xCr_2O_3$  выполнен с учетом мультиплетного расщепления, расщепления кристаллическим полем и явления переноса заряда с использованием программы Ставицкого и де Грота [21]. Результат расчета  $Co2p$  рентгеновского фотоэлектронного спектра иона  $Co^{2+}$  в тетраэдрическом кислородном окружении с помощью программы [21] представлен на верхней панели рис. 2 сплошной линией.

Дополнительной проблемой для полного описания  $Co2p$  рентгеновского фотоэлектронного спектра является необходимость учета вклада  $CoL_3M_{23}M_{45}$  Оже-линии, которая всегда присутствует в начале  $Co2p$ -спектра при возбуждении  $Co2p$ -электронов рентгеновским излучением  $AlK\alpha$ -линии (особенность  $A$ ). Для учета этого вклада в приближении изолированного иона [5,17] был рассчитан  $CoL_3M_{23}M_{45}$  Оже-спектр. На рис. 2 рассчитанный спектр (сплошная линия) на верхней панели представлен в виде суммы двух теоретических спектров:  $Co2p$  рентгеновского фотоэлектронного спектра и  $CoL_3M_{23}M_{45}$  Оже-спектра. Вклад от  $CoL_3M_{23}M_{45}$  представлен в виде заштрихованной площади.

Как видно из рис. 2, все  $Co2p$ -спектры образцов  $Co_{1-x}Fe_xCr_2O_4$  похожи друг на друга и хорошо совпадают с рассчитанным спектром для  $Co^{2+}$  в тетраэдрическом окружении. Главный пик с энергией связи 780.5 eV также хорошо согласуется с энергией  $Co2p$ -линии для соединения  $CoCr_2O_4$ , в котором двухвалентный кобальт также находится в тетраэдрическом окружении. Можно заключить, что в керамиках  $Co_{1-x}Fe_xCr_2O_4$  ионы кобальта находятся в двухвалентном состоянии и занимают тетраэдрические позиции.

Рассмотрим теперь валентное состояние ионов Fe. Так как в системе  $Co_{1-x}Fe_xCr_2O_4$  ионы Fe частично замещают ионы двухвалентного Co, можно было бы ожидать, что железо будет находиться в двухвалентном состоянии. Однако это не так. Валентное состояние ионов железа было определено двумя независимыми методами: рентгеновской фотоэлектронной и мессбауэровской спектроскопией.

Мессбауэровские спектры образцов  $Co_{1-x}Fe_xCr_2O_4$  приведены на рис. 3. Спектры всех трех образцов состоят из трех дублетов, один из которых имеет малую величину квадрупольного расщепления и выглядит на эксперименте как одна линия. Параметры компонент

**Таблица 2.** Параметры мессбауэровских спектров керамических образцов  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ , измеренных при комнатной температуре

$x$	Компонента	Ионное состояние	Координация	$\delta$ , mm/s $\pm 0.02$	$\varepsilon$ , mm/s $\pm 0.02$	$G$ , mm/s $\pm 0.02$	$A$ , % $\pm 0.02$
0.1	Дублет #1	$\text{Fe}^{3+}$	октаэдр	0.35	0.37	0.26	53.44
	Дублет #2	$\text{Fe}^{3+}$	тетраэдр	0.30	1.03	0.43	22.20
	Синглет	$\text{Fe}^{2+}$	тетраэдр	0.94		0.38	24.37
0.2	Дублет #1	$\text{Fe}^{3+}$	октаэдр	0.35	0.36	0.26	48.63
	Дублет #2	$\text{Fe}^{3+}$	тетраэдр	0.30	1.01	0.52	29.62
	Синглет	$\text{Fe}^{2+}$	тетраэдр	0.92		0.50	21.75
0.5	Дублет #1	$\text{Fe}^{3+}$	октаэдр	0.36	0.36	0.27	64.03
	Дублет #2	$\text{Fe}^{3+}$	тетраэдр	0.31	0.90	0.70	34.31
	Синглет	$\text{Fe}^{2+}$	тетраэдр	1.39		0.32	1.66

Примечание.  $\delta$  — изомерный сдвиг,  $\varepsilon$  — квадрупольное расщепление,  $G$  — ширина линии,  $A$  — площадь под компонентой разложения.

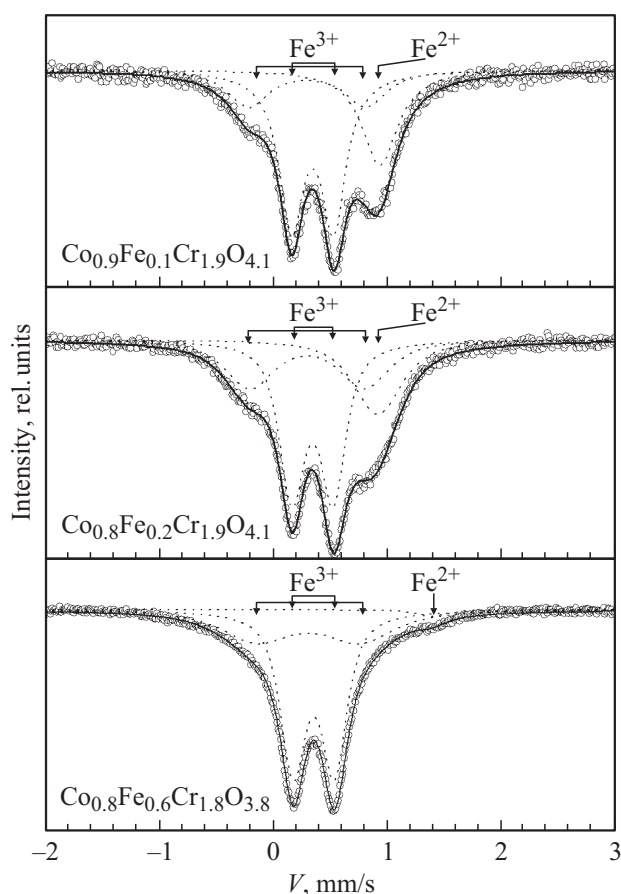
спектра приведены в табл. 2. Площади компонент (восьмой столбец табл. 2) позволяют рассчитать соотношение содержания ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

Дублет 1, исходя из значения его изомерного сдвига, соответствует ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом окружении [22], наличие квадрупольного расщепления указы-

вает на наличие искажения кислородных октаэдров [23]. Данная компонента обладает наибольшей площадью во всех спектрах. Дублет 2 обладает меньшим изомерным сдвигом и соответствует ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрическом окружении. Следует отметить, что для линии дублета 2 наблюдается значительное уширение, которое увеличивается с ростом концентрации Fe. По-видимому, это связано с нарастанием неоднородности в тетраэдрическом окружении  $\text{Fe}^{3+}$ . То есть, в образцах имеется набор кислородных тетраэдров, окружающих ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , каждый из этих тетраэдров слегка отличается от остальных. Таким образом, компонента дублета 2 представляет некоторый „усредненный“ тетраэдр.

Третья компонента спектра с изомерным сдвигом, соответствующим ионам  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрическом окружении, хотя и обладает очень слабым квадрупольным расщеплением, также представлена в виде дублета. Низкая величина квадрупольного расщепления связана с конкуренцией электронного и решеточного вкладов в градиент электрического поля на ядрах  $\text{Fe}^{2+}$ , что является следствием сильного искажения элементарных ячеек в образцах керамик исследуемых соединений [23].

Из параметров дублета 3 (рис. 3) следует, что с ростом концентрации Fe изменяется изомерный сдвиг и площадь дублета. Изменение изомерного сдвига при неизменной валентности иона может быть вызвано изменением (вероятно, увеличением) координационного числа для ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Уменьшение площади дублета 3 сопровождается ростом площади дублета 2. Простая оценка в рамках теории кристаллического поля показывает, что состояние  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрическом окружении более стабильно (на  $0.4(10Dq)_{\text{tet}}$ ), чем состояние  $\text{Fe}^{2+}$  [5]. При  $x = 0.1$  и  $0.2$  концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрическом окружении сопоставимы, что указывает на наличие в данных образцах механизма, отличного от электростатического отталкивания, который стабилизирует состояние  $\text{Fe}^{2+}$ . Для образца с наибольшей концентрацией железа ( $x = 0.5$ ) механизм кристаллического поля преобладает, и большей части



**Рис. 3.** Мессбауэровские спектры керамик  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ), измеренные при комнатной температуре.

ионов Fe в тетраэдрическом окружении энергетически выгодно находиться в трехвалентном состоянии.

Относительное содержание ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> было получено, кроме того, альтернативным методом — путем подгонки Fe2*p*-спектров керамик суперпозицией теоретических Fe2*p*-спектров ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> и CoL<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub> — Оже-спектра:

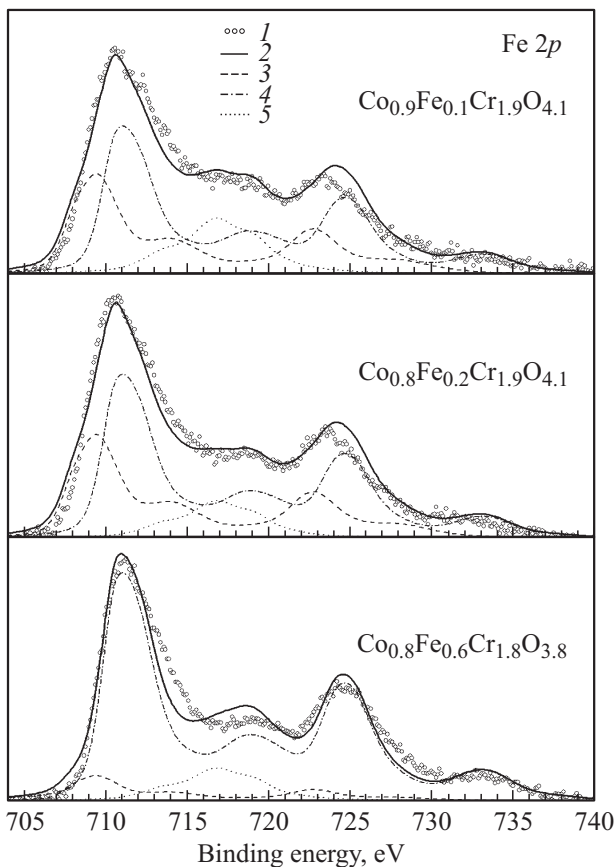
$$Spct(a_1, a_2, a_3) = a_1 Spct(Fe^{2+}2p) + a_2 Spct(Fe^{3+}2p) + a_3 Spct(CoL_3M_{45}M_{45}) \quad (1)$$

где *Spct*(Fe<sup>2+</sup>2*p*), *Spct*(Fe<sup>3+</sup>2*p*), *Spct*(CoL<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>) базисные спектры, *a*<sub>1</sub>, *a*<sub>2</sub>, *a*<sub>3</sub> — параметры подгонки.

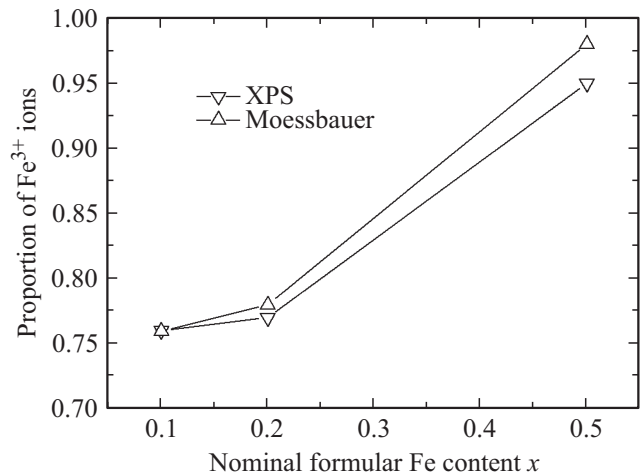
На основании результатов наших расчетов интегральных сечений фотоионизации и вероятности Оже-эмиссии, были приняты следующие отношения площадей базисных спектров

$$Spct(Fe^{2+}2p)/Spct(Fe^{3+}2p)/Spct(CoL_3M_{45}M_{45}) = 2.0/1.0/0.17.$$

Если *a*<sub>1</sub>, *a*<sub>2</sub>, *a*<sub>3</sub> являются оптимальными параметрами подгонки, то выражение для относительных долей



**Рис. 4.** Рентгеноэлектронные Fe2*p*-спектры керамик Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*x* = 0.1, 0.2, 0.5). 1 — эксперимент, 2 — подгонка суперпозицией спектров (1), 3 — вклад Fe<sup>2+</sup>, 4 — вклад Fe<sup>3+</sup>, 5 — вклад CoL<sub>3</sub>M<sub>23</sub>M<sub>45</sub>.



**Рис. 5.** Относительная доля ионов Fe<sup>3+</sup> в керамиках Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*x* = 0.1, 0.2, 0.5) по мессбауэровским и рентгеноэлектронным данным.

ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> имеет вид

$$C(Fe^{2+}) = a_1/(a_1 + a_2); \quad C(Fe^{3+}) = a_2/(a_1 + a_2). \quad (2)$$

Аналогичным образом относительное содержание Co/Fe может быть рассчитано как

$$C(Co)/C(Fe) = a_3/(a_1 + a_2). \quad (3)$$

Экспериментальные Fe2*p*-спектры керамик Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и их подгонка (1) приведены на рис. 4. Основываясь на данных мессбауэровской спектроскопии, мы использовали для базисного спектра в выражении (1) спектр двухвалентного железа в тетраэдрическом окружении и спектр трехвалентного железа в октаэдрическом окружении. Наши расчеты показали, что Fe2*p*-спектры для ионов Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом и тетраэдрическом кристаллических полях имеют близкие профили. Однако эти спектры могут отличаться по энергетическому положению. Поскольку наш расчет не позволяет точно рассчитывать энергетические положения спектров, можно было бы ввести в набор базисных спектров (1) дополнительно спектр иона Fe<sup>3+</sup> в тетраэдрическом окружении, а также дополнительный варьируемый параметр — сдвиг между спектрами (Fe<sup>3+</sup>)<sub>oct</sub> и (Fe<sup>3+</sup>)<sub>tetr</sub>. Мы отказались от такого шага, так как это вызвало бы очень сильную скоррелированность параметров подгонки и могло бы привести к неоднозначным решениям.

На рис. 5 приведены доли Fe<sup>3+</sup> ионов в керамиках Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, рассчитанные по мессбауэровским и рентгеноэлектронным данным как функция номинального содержания железа *x*.

Как видно из рис. 5, относительное содержание ионов Fe<sup>3+</sup> увеличивается с увеличением концентрации Fe. При этом содержание Co не изменяется, а содержание Cr уменьшается (табл. 1).

Это означает, что ионы трехвалентного Fe могут замещать ионы Cr<sup>3+</sup> в октаэдрических позициях, в то время как ионы Fe<sup>2+</sup> замещают ионы двухвалентного Co<sup>2+</sup> в тетраэдрических позициях.

## 5. Заключение

В керамиках  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.5$ ) определены валентные состояния ионов переходных металлов Co, Cr и Fe. Ионы Co находятся в двухвалентном состоянии в тетраэдрических позициях; ионы Cr находятся в трехвалентном состоянии в октаэдрических позициях. Двухвалентные ионы Fe находятся в тетраэдрических позициях, в то время как  $\text{Fe}^{3+}$  занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции.

Относительное содержание  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  определено путем подгонки экспериментальных  $\text{Fe}2p$ -спектров суперпозицией теоретических спектров, а также методом мессбауэровской спектроскопии. Доля  $\text{Fe}^{3+}$  ионов увеличивается при увеличении  $x$ .

## Список литературы

- [1] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, J.-P. He, T. Arima, Y. Tokura. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207204-1 (2006).
- [2] H. Bao, S. Yang, X. Ren. *J. Phys.: Conf. Ser.* **266**, 012001 (2011).
- [3] C. Suchomski, C. Reitz, K. Brezesinski, C.T. Sousa, M. Rohnke, K. Iimura, J.P.E. Araujo, T. Brezesinski. *Chem. Mater.* **24**, 155 (2012).
- [4] A.A. Bush, V.Ya. Shkuratov, K.E. Kamentsev, V.V. Masterov, V.M. Cherepanov. (INTERMATIC — 2014). *Materials. Part 2. Moscow, Moscow State Technical University of Radio Engineering, Electronics and Automation* (2014) P. 46.
- [5] A.G. Kochur, A.T. Kozakov, K.A. Googlev, S.P. Kubrin, A.V. Nikolskii, V.I. Torgashev, A.A. Bush, V.Ya. Shkuratov, S.I. Shevtsova. *J. Alloys Comp.*, **636**, 241 (2015).
- [6] I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, V.V. Stashenko, D.A. Sarychev, M.A. Malitskaya, M.A. Seredkina, V.G. Smotrakov, I.N. Zaharchenko, V.V. Eremkin. *Ferroelectrics* **373**, 121 (2008).
- [7] V.D. Scott, G. Love. *Quantitative electron-probe microanalysis/ John Wiley&Sons. N.Y.–Brisbane–Chichester–Ontario* (1983). 351 p.
- [8] D. Briggs, M.P. Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. John Wiley&Sons, Chichester–N.Y.* (1984), 533 p.
- [9] A.G. Kochur, A.T. Kozakov, V.A. Yavna, Ph. Daniel. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **195**, 200 (2014).
- [10] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lan, A.R. Gerson, R.St.C. Smart. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717 (2011).
- [11] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Maulder, G.E. Muilenberg. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie* (1979). 190 p.
- [12] В.И. Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. Химия, М.* (1984). 256 с.
- [13] J.H. Van Vleck. *Phys. Rev.* **45**, 405 (1934).
- [14] I. Pollini. *Phil. Mag.*, **85**, 2641 (2005).
- [15] P.A.W. van der Heide. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **164**, 8 (2008).
- [16] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications. Springer-Verlag, Berlin.* (2003). 662 p.
- [17] A.G. Kochur, A.T. Kozakov, K.A. Googlev, A.S. Mikheykin, V.I. Torgashev, A.A. Bush, A.V. Nikolskii. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **195**, 208 (2014).
- [18] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, A.V. Nikolsky, K.A. Googlev, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **184**, 508 (2011).
- [19] A.G. Kochur, A.T. Kozakov, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, A.V. Pavlenko, I.A. Verbenko, L.A. Reznichenko, T.I. Krasnenco. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **185**, 175 (2012).
- [20] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, A.V. Pavlenko, A.V. Nikolskii, K.A. Googlev, V.G. Smotrakov. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **186**, 14 (2013).
- [21] E. Stavitski, F.M.F. de Groot. *Micron.* **41**, 687 (2010).
- [22] F.Menil. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 763 (1985).
- [23] F.J. Berry, D.J. Vaughan. *Chemical bonding and spectroscopy in mineral chemistry / Chapman and Hall, London–N.Y.* (1985). 325 p.