

УДК 539.172.3:539.2:537.622.6

**О «МЁССБАУЭРОВСКОМ» КИСЛОРОДНОМ ПАРАМЕТРЕ  
ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ**

**В. И. Николаев, В. С. Русаков, А. М. Шипилин**  
(кафедра общей физики для физического факультета)

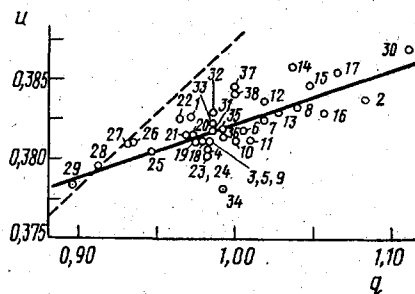
Развитие методов мёссбауэровской спектроскопии значительно расширило возможности изучения кристаллической и магнитной структуры вещества. Применение ядерного гамма-резонанса для этих целей обеспечивает получение детальной информации об особенностях дальнего и ближнего порядков, в целом ряде случаев недоступной для традиционных методов.

Как было показано в [1], данные о сдвиге  $\delta$  мёссбауэровской линии ядер железа в ферритах-шпинелях могут быть использованы для определения свободного параметра структуры этого широкого класса ферромагнитных окислов — так называемого кислородного параметра  $u$ , а также для количественных оценок его изменений, вызванных различными факторами. Научная и практическая значимость этой задачи обусловлена прежде всего тем, что от величины параметра  $u$  в значительной мере зависят магнитные и другие свойства ферритов-шпинелей, получивших широкое применение в технике.

Вместе с тем, ввиду скудости достаточно точных экспериментальных данных одновременно о сдвиге  $\delta$  мёссбауэровской линии и о значениях кислородного параметра  $u$ , полученных с помощью рентгенографических (или нейтронографических) исследований, непосредственное сравнение «мёссбауэровского» и «рентгеновского» кислородных параметров возможно лишь для небольшого числа веществ [1]. По этой причине, основываясь на известных данных о сдвиге  $\delta$ , мы провели кристаллохимический анализ данных о «мёссбауэровском» кислородном параметре для большой серии ферритов-шпинелей, содержащих ионы  $Fe^{3+}$  в обеих катионных подрешетках — тетраэдрической (A) и октаэдрической (B).

Идея проведенного анализа основана на том, что при наличии тенденции к плотной упаковке в структуре шпинели значение параметра  $u$  определяется главным образом соотношением средних эффективных радиусов катионов в A- и B-позициях,  $\langle r^A \rangle$  и  $\langle r^B \rangle$ , с учетом эффективного радиуса ионов кислорода  $r(O^{2-})$ . В соответствии с особенностями кристаллического строения ферритов-шпинелей (пространственная группа  $O_h^7 - Fd\bar{3}m$ ) чем больше отношение  $\langle r^A \rangle / \langle r^B \rangle$ , тем, очевидно, большим, при прочих равных условиях, должен быть параметр  $u$ .

На рисунке представлены значения параметра  $u$  для различных ферритов-шпинелей, вычисленные по данным о разности сдвигов пар-



«Мёссбауэровский» кислородный параметр  $u$  (по данным о разности сдвигов  $\delta^B - \delta^A$  для различных ферритов-шпинелей) в зависимости от отношения  $[\langle r^A \rangle + r(O^{2-})] / [\langle r^B \rangle + r(O^{2-})] \equiv q$  (номера точек соответствуют нумерации, приведенной в таблице)

Корреляция разности сдвигов  $\delta^B - \delta^A$  парциальных мёссбауэровских спектров ферритов-шпинелей, содержащих в обеих подрешетках ионы  $Fe^{3+}$  с кислородным параметром  $u$ . Здесь  $u_1$  — «рентгеновский» (или «нейтронографический» — отмечен знаком \*) кислородный параметр;  $\delta^B - \delta^A$  — разность сдвигов по данным для температуры  $T$ ,  $u_2$  — «мёссбауэровский» кислородный параметр

№	Структурная формула	$x, y$	$u_1$ (по работам [4, 5])	$T, K$	$\delta^B - \delta^A, \text{мм/с}$	$u_2$	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$Co_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Co_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4^{2-}$	0,04	—	295	0,06	0,3825	[6]
2	$Mn_{0,8}^{2+}Fe_{0,2}^{3+}[Mn_{0,2}^{2+}Fe_{1,8}^{3+}]O_4^{2-}$		0,3846* $\pm 0,0003$	80	$0,024 \pm 0,040$	0,3837	[7]
3	$Fe^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$		— 0,381 — —	160 300 400 490	$0,11 \pm 0,04$ $0,10 \pm 0,04$ $0,09 \pm 0,04$ $0,07 \pm 0,07$	0,3809 0,3810 0,3814 0,3821	[8]
4	$Fe^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$		0,381	300	$0,113 \pm 0,004$	0,3806	[9]
5	$Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Ni_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4^{2-}$	0	—	75	$0,10 \pm 0,008$	0,3810	[10]
6		0,25	—	75	$0,08 \pm 0,005$	0,3817	
7		0,40	—	75	$0,06 \pm 0,09$	0,3823	
8		0,62	—	75	$0,04 \pm 0,10$	0,3832	
9	$Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Ni_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4^{2-}$	0	—	7	$0,12 \pm 0,01$	0,3804	[11]
10		0,2	—	7	$0,10 \pm 0,01$	0,3810	
11		0,3	—	7	$0,10 \pm 0,01$	0,3810	
12		0,4	—	7	$0,03 \pm 0,04$	0,3835	
13		0,5	—	7	$0,05 \pm 0,07$	0,3828	
14		0,6	—	7	$-0,03 \pm 0,07$	0,3857	
15		0,7	—	7	$0,00 \pm 0,07$	0,3845	
16		0,8	—	7	$0,05 \pm 0,07$	0,3828	
17		0,9	—	7	$-0,02 \pm 0,07$	0,3853	
18	$Fe^{3+}[Ni_{0,8}^{2+}Co_{0,2}^{2+}Fe_{1-x}^{3+}V_x^{3+}]O_4^{2-}$	0	—	295	0,10	0,3810	[12]
19		0,20	—	295	0,10	0,3810	
20		0,30	—	295	0,09	0,3814	
21		0,50	—	295	0,09	0,3814	
22		0,75	—	295	0,06	0,3825	
23	$Ge_x^{4+}Fe_{1-x}^{3+}[Ni_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4^{2-}$	0	0,381	80	0,12	0,3804	[13]
		0,41	—	80	0,29	0,3750	
24	$Fe_{1-x}^{3+}Ti_y^{4+}[Ni_{1+x}^{2+}Fe_{1-2x+y}^{3+}Ti_{x-y}^{4+}]O_4^{2-}$	0	—	80	$0,12 \pm 0,01$	0,3804	[14]
25		0,1	—	80	$0,12 \pm 0,01$	0,3804	
26		0,003	—	80	$0,12 \pm 0,01$	0,3804	
27		0,2	—	80	$0,11 \pm 0,01$	0,3809	
28		0,075	—	80	$0,11 \pm 0,01$	0,3809	
29		0,3	—	80	$0,11 \pm 0,01$	0,3809	
30		0,125	—	80	$0,11 \pm 0,01$	0,3809	
31		0,4	—	80	$0,15 \pm 0,01$	0,3794	
32		0,200	—	80	$0,15 \pm 0,01$	0,3794	
33		0,5	—	80	$0,18 \pm 0,01$	0,3784	
34		0,286	—	80	$0,18 \pm 0,01$	0,3784	

1	2	3	4	5	6	7	8
30	$Mg^{2+} [Al_2^{3+}] O_4^{2-}$ (в А- и В-местах имеется примесь $Fe^{3+}$ )		0,387	295	-0,071	0,3869	[15]
31	$Fe^{3+} [Li_{0,5}^{1+} Fe_{1,5}^{3+}] O_4^{2-}$		0,382 —	300 961	$0,08 \pm 0,05$ $0,28 \pm 0,02$	$0,3817$ $0,3750$	[16]
32	$Fe^{3+} [Li_{0,5}^{1+} Fe_{1,5}^{3+}] O_4^{2-}$		0,382 —	295 973	$0,05 \pm 0,07$ 0	$0,3828$ $0,3845$	[17]
	$Fe^{3+} [Li_{0,5}^{1+} Fe_{1,5}^{3+}] O_4^{2-}$		—	953	$0,00 \pm 0,06$	0,3845	[18]
33	$Fe^{3+} [Li_{0,5}^{1+} Fe_{1,5}^{3+}] O_4^{2-}$		0,382 — —	300 600 1050	$0,07 \pm 0,01$ $0,10 \pm 0,01$ $0,12 \pm 0,01$	$0,3821$ $0,3810$ $0,3804$	Настоящая работа
34	$Fe^{3+} [Cu^{2+} Fe^{3+}] O_4^{2-}$		0,380	300	$0,17 \pm 0,03$	0,3788	[19]
35	$Fe^{3+} [Cu^{2+} Fe^{3+}] O_4^{2-}$ тетрагональный $Cu_{0,17}^{2+} Fe_{0,83}^{3+} [Cu_{0,83}^{2+} Fe_{1,17}^{3+}] O_4^{2-}$ кубический		0,380 — —	300 4,2 300	0,08 -0,10 -0,19	$0,3817$ $0,3875$ $0,39$	[20]
36	$Cu_x^{2+} Fe_{1-x}^{3+} [Cu_{1-x}^{2+} Fe_{1+x}^{3+}] O_4^{2-}$	0	0,380	300	$0,095 \pm 0,006$	0,3812	Настоящая работа
37	«медленно охлажденный» образец	0,33	—	1050	$0,010 \pm 0,006$	0,3843	
38	«закаленный» образец	0,33	—	300	$0,03 \pm 0,01$	0,3835	

циальных спектров подрешеток  $\delta^B - \delta^A$  в зависимости от отношения расстояний  $\langle r^A \rangle + r(O^{2-})$  и  $\langle r^B \rangle + r(O^{2-})$ , характеризующего относительные объемы тетраэдрических и октаэдрических междоузлий. Параметр  $u$  вычислялся на основе расчетной зависимости разности  $\delta^B - \delta^A$  от  $u$  (для соответствующего значения параметра решетки  $a = \text{const}$ ), полученной в рамках формализма метода молекулярных орбиталей [2, 3].

Поскольку в данном случае объектом рассмотрения оказываются в основном ферриты, содержащие, наряду с ионами  $Fe^{3+}$ , также и относительно большое число других катионов, весьма существенно, что поправки к сдвигам  $\delta^A$  и  $\delta^B$ , обусловленные «эффектами ковалентности», практически полностью определяются анионами  $O^{2-}$ , ближайшими к данному иону  $Fe^{3+}$ , и не зависят от типа ближайших катионов. Существенно также, что разность экспериментальных значений сдвига можно рассматривать как разность ковалентных поправок, так как она содержит лишь пренебрежимо малый вклад от разности температурных сдвигов [1].

Данные, представленные на рисунке, отчетливо указывают на наличие корреляции между «мёссбауэровским» кислородным параметром

и отношением  $[(\langle r^A \rangle + r(O^{2-}))]/[(\langle r^B \rangle + r(O^{2-}))]$ , характер которой таков, что она качественно соответствует рассмотренной в [1] зависимости разности  $\delta^B - \delta^A$  от  $u$ : уменьшение  $\delta^B - \delta^A$  сопровождается увеличением как параметра  $u$ , так и отношения  $[(\langle r^A \rangle + r(O^{2-}))]/[(\langle r^B \rangle + r(O^{2-}))]$ . При достаточно хорошем количественном согласии «мёссбауэровского» и «рентгеновского» значений кислородного параметра  $u$  (см. таблицу) эта корреляция подтверждает правильность учета в [1] основных механизмов формирования ковалентных поправок к сдвигам при расчете зависимости  $\delta^B - \delta^A$  от  $u$ . Из этих данных следует также, что примененный формализм метода молекулярных орбиталей приводит к существенно иным результатам при расчете значений параметра  $u$ , чем в случае упрощенной модели плотной упаковки «твердых шариков» (ср. расчетную зависимость для этой модели, показанную штриховой линией на рисунке, со значениями «мёссбауэровского» кислородного параметра  $u$ ).

Таким образом, последовательный учет «эффектов ковалентности» в мёссбауэровской спектроскопии ферритов-шпинелей позволяет изучать внутреннюю перестройку структуры, связанную с изменением кислородного параметра при сохранении симметрии кристалла.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Николаев В. И., Русаков В. С., Чистякова Н. И. // Вести Моск. ун-та. Сер. 3, Физ. Астрон. 1983. 24, № 1. С. 74—76. [2] Sawatzky G. A., Bоекema C., Woude F. van der. // Proc. of Mössbauer spectrometry conference. Dresden, 1971. P. 238—252. [3] Woude F. van der, Sawatzky G. A. // Ibid. P. 335—342. [4] Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. М., 1968. [5] Круличка С. Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов. М., 1976. [6] Cruset A., Friedt J. M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1971. 45. P. 189—193. [7] König U. // Solid State Comm. 1971. 9. P. 425—426. [8] Morel J. // J. Phys. Chem. Sol. 1967. 28. P. 629—634. [9] Пахомова Н. Л. и др. // ФТТ. 1977. 19. С. 1818—1824. [10] Daniels J. M., Rosenzweig A. // Can. J. Phys. 1970. 48. P. 381—396. [11] Leung I. K., Evans B. J., Morrish A. H. // Phys. Rev. 1973. B8. P. 29—43. [12] Hori T., Sekizawa H. // Jap. J. Appl. Phys. 1975. 14. P. 1165—1168. [13] Fatscas G. A., Krishnan R. // Ibid. 1968. 39. P. 1256—1260. [14] Боков В. А., Камзин А. С., Юшук С. Н. // ФТТ. 1974. 16. С. 3636—3641. [15] Dickson B. L., Srivastava K. K. P. // J. Phys. Chem. Sol. 1976. 37. P. 447—450. [16] Des Barrois F., Viccaro P. J., Artman J. O. // Phys. Lett. 1968. A27. P. 374—375. [17] Yong J. W., Smit J. // J. Appl. Phys. 1971. 42. P. 2344—2348. [18] Николаев В. И., Попов Ф. И., Черепанов В. М., Якимов С. С. // ФТТ. 1971. 13. С. 1145—1150. [19] Evans B. J., Hafner S. S. // J. Phys. Chem. Sol. 1968. 29. P. 1573—1588. [20] Janicki J., Pietrzak A., Porebska A., Suwalski J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1982. 72. P. 95—98.

Поступила в редакцию  
24.09.85

ВЕСТИ. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1986. Т. 27, № 6

УДК 621.315.592

### ВЛИЯНИЕ КОМПЕНСАЦИОННОЙ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ НА ПОДВИЖНОСТИ И ХОЛЛ-ФАКТОРЫ В ВЫСОКООМНОМ КРЕМНИИ

В. В. Остробородова, Л. Г. Радовильская

(кафедра физики полупроводников)

Роль неоднородностей в электрических и холловских параметрах полупроводников рассматривалась в ряде работ [1—3]. Кроме занижения измеряемых в магнитных полях  $B$  эффективных холловских подвижностей  $\mu^*(B) \equiv R(B)/\rho$  благодаря искривлению путей движения носителей заряда или дополнительному их рассеянию, при нали-