

ИССЛЕДОВАНИЕ Fe_3VO_6 МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО γ -РЕЗОНАНСА

О.А.Бажков, В.Н.Иконников, М.И.Петров, В.Н.Селезнев,
Р.П.Смолин, В.В.Усков

Недавно авторами работы [1] было установлено, что соединение Fe_3VO_6 является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом. Из измерений зависимости магнитного момента от температуры была определена температура перехода его в парамагнитное состояние (508°K) и обнаружена спиновая переориентация при температуре 415°K . Кристаллическая структура этого соединения орторомбическая, пространственная группа P_{nma} [2].

В данной работе приводятся результаты исследования Fe_3VO_6 методом γ -резонансной спектроскопии в области температур $77 - 545^\circ\text{K}$. Монокристаллы Fe_3VO_6 выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в системе $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Монокристаллы имели форму пластин с размерами до $15 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}^3$.

Кристаллическая решетка Fe_3VO_6 основана на гексагональной плотной упаковке ионов кислорода, в октаэдрических пустотах которой располагаются ионы железа, а в тетраэдрических – ионы бора, и представляет собой чередование слоев из ионов железа и бора и ионов кислорода вдоль оси c . Из 12 ионов Fe^{3+} в элементарной ячейке 4 иона, $\text{Fe}(\text{I})$, имеют по 8 магнитоактивных связей с ионами Fe^{3+} в соседних слоях, а остальные 8 ионов, $\text{Fe}(\text{II})$, по 6 связей.

Авторы работы [1] из магнитных и мессбауэровских измерений на монокристалле Fe_3VO_6 показали, что при температуре 415°K спины ионов железа испытывают переориентацию от направления $[001]$ к $[100]$ -направлению.

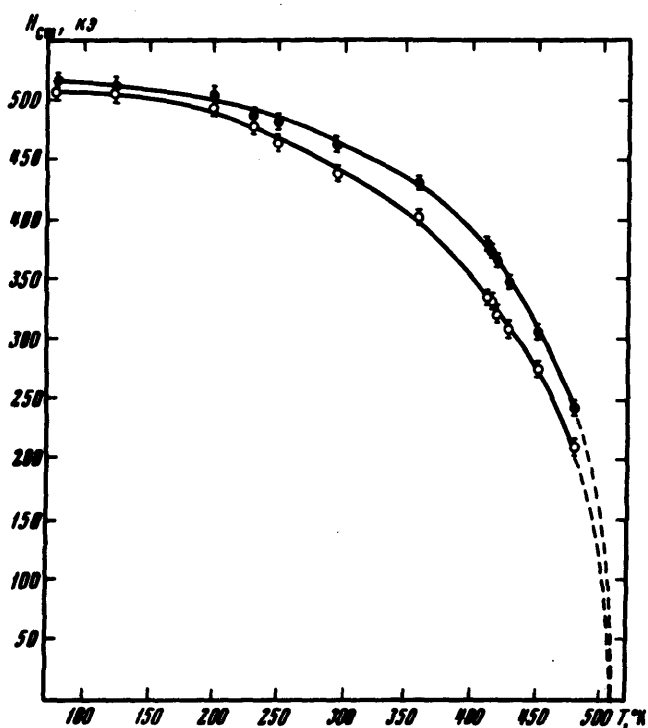


Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего сверхтонкого магнитного поля, $H_{СТ}$: ● — для ионов Fe(I), ○ — для ионов Fe(II)

Мессбауэровские исследования проводились нами на ядерном γ -резонансном спектрометре, собранном на основе многоканального анализатора АИ-256, работающем во временном режиме. Поглотитель — порошок монокристалла Fe_3VO_6 толщиной 15 мг/см^2 по естественному железу, источник — Co^{57} в Pt активностью 8 мкюри.

Спектры поглощения в интервале температур от 77°K до точки Кюри представляют собой наложение двух хорошо разрешенных шестилинейчатых спектров, соответствующих двум магнитнонеэквивалентным положениям ионов Fe^{3+} . Соотношение интенсивностей этих двух спектров близко к 1:2, т.е. совпадает с отношением числа ионов Fe(I) к числу ионов Fe(II) в элементарной ячейке. Температура Кюри исследуемых монокристаллов, измеренная методом ядерного γ -резонанса [3], равна $508 \pm 0,5^\circ\text{K}$. Магнитно-неэквивалентные положения ионов Fe^{3+} характеризуются различной величиной и температурной зависимостью внутренних сверхтонких магнитных полей, $H_{СТ}$, действующих на ядра железа. Для ионов Fe(I) $H_{СТ(I)}$ во всем интервале температур больше по величине, чем $H_{СТ(II)}$ — для ионов Fe(II), рис. 1.

Температурная зависимость сдвига линий спектра, обусловленного квадрупольным взаимодействием, для обоих типов ионов железа, Fe(I) и Fe(II), представлена на рис.2,а. Из рисунка видно, что переориентация спинов ионов железа занимает область температур $5 \pm 6^\circ\text{K}$ с центром при 417°K . Квадрупольный сдвиг линий спектра в этой области испытывает резкое изменение, причем для ионов Fe(II) меняет знак. Температура переориентации, определенная нами из измерения вращающих моментов в плоскости (010) в поле 10 кэ составляет 417°K . Кривые вращающих моментов монокристалла Fe_3VO_6 до и после переориентации показаны на рис.3. Спектр, полученных выше точки Кюри (при 544°K) представляет собой наложение двух дублетов с отношением интенсивностей 1:2. Величина квадрупольного расщепления при этой температуре составляет $2,16 \pm 0,06 \text{ мм/сек}$ для ионов Fe(I) и $1,14 \pm 0,06 \text{ мм/сек}$ для ионов Fe(II).

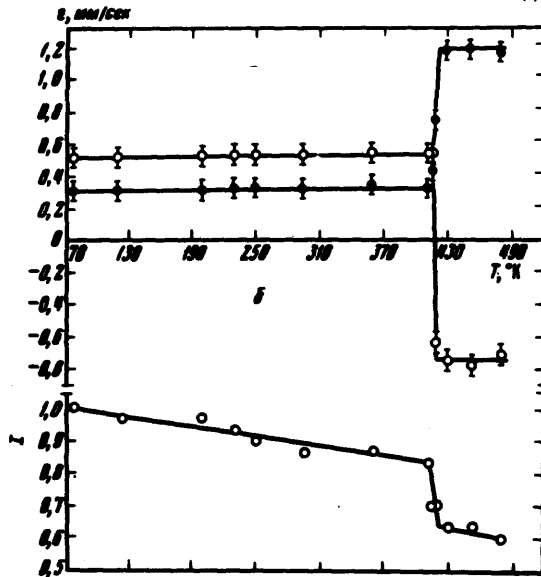


Рис.2. а – температурная зависимость квадрупольного сдвига линий: ● – для ионов Fe(I), ○ – для ионов Fe(II); б – температурная зависимость величины отношения, I , площади первой линии спектра при данной температуре к площади первой линии при 77°K

Наличие переориентации спинов ионов Fe^{3+} позволяет использовать это явление для определения направления градиента электрического поля (ГЭЦ) на поликристаллических образцах. Известно, что при наличии сверхтонкого магнитного взаимодействия квадрупольный сдвиг возбужденных уровней ядра железа определяется выражением

$$\Delta E_m = (-1)^{|m_l|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$$

где m_I – магнитное квантовое число, e – заряд электрона, q – градиент электрического поля, действующего на ядро, Q – квадрупольный момент ядра, θ – угол между направлением магнитного поля и осью ГЭП. Изменение измеряемого квадрупольного сдвига линий при спиновой переориентации обусловлено угловым множителем.

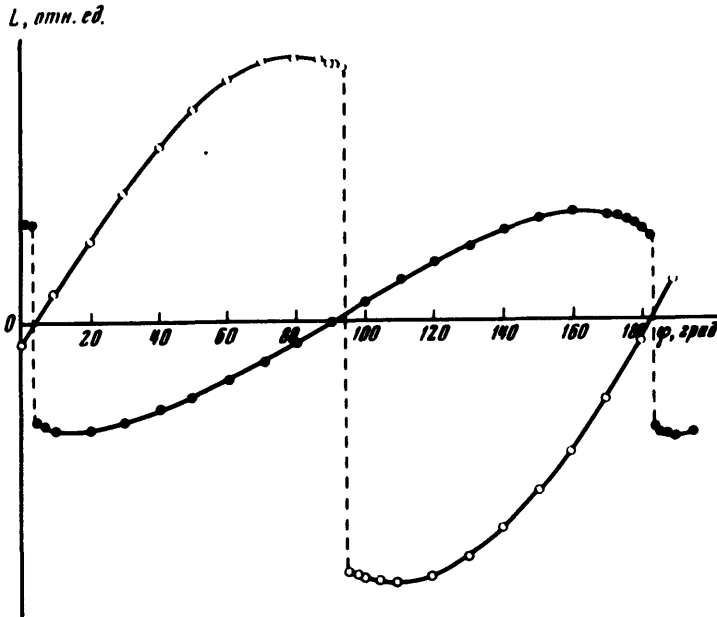


Рис.3. Зависимость вращающего момента от угла ϕ между направлением слабоферромагнитного момента и внешним полем: \circ – 295°K, \bullet – 433°K

Из величин квадрупольного сдвига до и после переориентации и величины квадрупольного расщепления в парамагнитной области в предположении, что квадрупольное взаимодействие имеет слабую температурную зависимость, можно с точностью до знака определить углы θ между осью ГЭП и двумя кристаллографическими направлениями. При этом расчете, кроме того, определяется знак константы квадрупольного взаимодействия, поскольку

$$3\cos^2 \theta > 0. \quad (1)$$

Расчет углов оси ГЭП, выполненный по полученным экспериментальным данным, показал, что для ионов Fe(I) ось ГЭП составляет угол 49° с направлением [001] и угол $33,5^\circ$ с направлением [100]. Условие (1) при этом выполняется для $e^2qQ > 0$. Для ионов Fe(II) ось ГЭП составляет угол 81° с направлением [001] и угол 29° с [100]. Условие (1) выполняется в этом случае для $e^2qQ < 0$. Такое различие направлений осей и величин ГЭП, видимо, связано в основном с неэквивалентностью окружения ионов Fe(I) и Fe(II) по второй координационной сфере.

На рис.2,б приведена нормированная к 77°K температурная зависимость величины, пропорциональной вероятности резонансного поглощения, оцененная по площади первых линий спектров. Несмотря на качественный характер оценки из рисунка видно, что в области температуры спиновой переориентации вероятность испытывает скачок. Поскольку вероятность резонансного поглощения характеризует связь резонансного ядра с решеткой кристалла, зависимость, представленная на рис.2,б свидетельствует об изменении упругих свойств кристаллической решетки Fe_3BO_6 при переходе через температуру спиновой переориентации.

Институт физики
им.Л.В.Киренского
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
2 июня 1971 г.

Литература

- [1] R.Wolfe, R.D.Pierce, M.Eibschutz, J.W.Nielsen. Solid State Comm., 7, 949, 1969.
 - [2] J.S.White, A.Miller, R.F.Nielsen. Acta Cryst., 19, 1060, 1965.
 - [3] R.S.Preston, S.S.Hanna, J.Heberle. Phys. Rev., 128, 2207, 1962.
-