

П.П. Зарін

Вплив іонів індію на магнітні властивості ферограната самарію

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, м.Івано-Франківськ, 76000, Україна*

В статті представлено результати досліджень тонкої структури Sm-In ферогранатів методами рентгеноспектрального та ядерного магнітного гама-резонансу з паралельним вивченням магнітних і електричних властивостей. Розраховані основні параметри рентгенівських спектрів: енергетичне положення К-спектра поглинання заліза, енергетичний зсув ліній $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ відносно α -Fe. Ядерні гама-резонансні спектри одержані при температурах 295 і 80К. По цих спектрах розраховані магнітні поля на ядрах Fe^{57} , хімічний зсув і квадрупольне розщеплення. Встановлено, що наявність іонів індію в матриці ферограната самарію призводить до зміни міжпідграткової взаємодії і змінах в електронній структурі іонів заліза та індію, чим пояснюються, в головному, зміни в електричних і магнітних параметрах самарій-індієвих ферогранатах.

Ключові слова: ядерний магнітний резонанс, ізомерний зсув, квадрупольне розщеплення, октаедр, тетраедр.

Стаття поступила до редакції 15.08.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

Ферити із структурою граната створюють великий клас з'єднань з цікавими магнітними властивостями. Ферити-гранати рідкоземельних елементів мають три магнітні підгратки $\{R_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$ (фігурні, квадратні і круглі дужки відповідають с-, а- і d-підграткам). В них існують різні типи всередині і міжпідгратні обмінні взаємодії.

Іони заліза знаходяться в (а) - і (d) – підгратках і ця взаємодія є найбільш сильною, яка практично визначає значення температури Кюрі і ряд магнітних та електричних параметрів ферогранатів. Найбільш ефективним методом керування магнітними та електричними властивостями феромагнетиків зі структурою граната є введення немагнітних іонів-активаторів в головну матрицю. При цьому спостерігається зміна валентного стану та електронної густини феритоутворюючих іонів.

Введення малих домішок іонів індію та інших

іонів в матрицю ферогранатів значно трансформує їх фізико-хімічні властивості [1]. Тому цікаво простежити механізм впливу іонів індію і шляхи керування корисними фізичними властивостями Sm-In ферограната.

Методами рентгенівської та ядерної гама-резонансної спектроскопії вивчалась система феритів з загальною формулою $Sm_3Fe_{5-x}In_xO_{12}$, де $x = 0,00$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$; $x = 0,4$ синтезованих за звичайною керамічною технологією [1]. Рентгенівські спектри поглинання одержані на установці типу ДРС, а ядерні гама-резонансні при температурах 295 і 80К – на установці електродинамічного типу з аналізатором Lp-4050. Джерелом гама-квантів був Co^{57} в матрицях Pt і Pd. Магнітні властивості Sm-In феритів вимірювались на установці У-542. Рентгенофазовий аналіз дослідних зразків ферогранатів показав, що всі вони є

Таблиця 1

Залежність постійної кристалічної ґратки (а), температури Кюрі (T_K), питомої намагніченості насичення (σ), максимальної магнітної індукції (B_m), коерцитивної сили (H_c) і питомого опору (ρ) в залежності від концентрації іонів індію в Sm-In ферогранатах

Речовина	$a, \text{Å}$	T_K, K	$\sigma, \text{Тл} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$	$B_m, \text{Тл}$	$H_c, \text{А/м}$	$\rho, \text{Ом} \cdot \text{м}$
$Sm_3Fe_5O_{12}$	12,530	550	$12,1 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	304	$2,4 \cdot 10^7$
$Sm_3Fe_{4,9}In_{0,1}O_{12}$	12,558	523	$10,7 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	278	$8 \cdot 10^7$
$Sm_3Fe_{4,8}In_{0,2}O_{12}$	12,584	497	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	200	$1 \cdot 10^8$
$Sm_3Fe_{4,7}In_{0,3}O_{12}$	12,605	485	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	184	$7,9 \cdot 10^8$
$Sm_3Fe_{4,6}In_{0,4}O_{12}$	12,620	471	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	168	$2,2 \cdot 10^9$
Похибка	$\pm 0,003$	± 5	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 4\%$

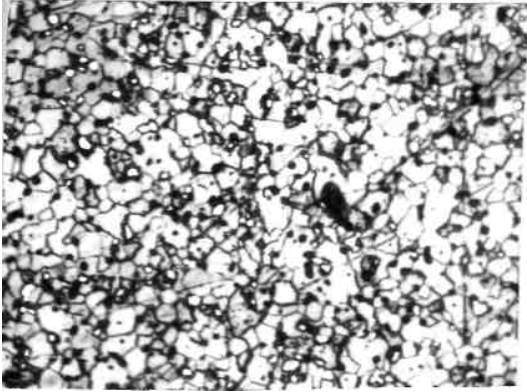


Рис. 1. Мікроструктура фериту $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

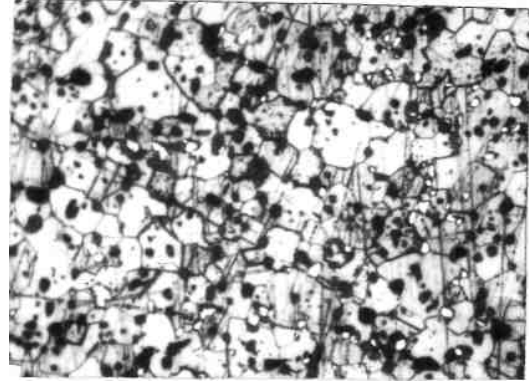


Рис. 2. Мікроструктура фериту $\text{Sm}_3\text{Fe}_{4.7}\text{In}_{0.3}\text{O}_{12}$.

однофазними твердими розчинами з структурою граната.

Постійна кристалічної ґратки (а) лінійно зростає відповідно з заміною іонів заліза з іонним радіусом 6,7 нм іонами індію з іонним радіусом 9,2 нм (таблиця 1). Заміна іонів заліза в підґратці (а) іонами індію призводить до зменшення магнітоактивних зв'язків $\text{Fe}^{3+}(a)-\text{O}_2-\text{Fe}^{3+}(d)$, що зумовлює лінійне зменшення температури Кюрі (T_K). Заміна іонів заліза іонами індію призводить не тільки до зміни кількості магнітоактивних зв'язків між підґратками, а й до послаблення підсумкового магнітного моменту M . У ферогранаті іон самарію Sm має власний магнітний момент 1,5 μ і сумарний магнітний момент співпадає за напрямком з магнітним моментом (d) підґратки і обидва напрямлені протилежно $M(a)$. Підтвердженням цьому припущенню може бути характер зміни магнітних параметрів питомої намагніченості σ і максимальної магнітної індукції V_m (табл. 1). Крім того, якщо розглянути дослідження ферограната ітрію [1], в якому тільки дві магнітних підґратки (а) і (d), то заміна іонів заліза іонами індію в малих концентраціях (до $x=0,15$) призводить спочатку до зростання магнітної індукції V_m , а при концентраціях іонів індію $x>0,15$, індукція починає зменшуватись. У дослідній системі Sm-In ферогранатів величина V_m і σ починає зменшуватись одразу після введення іонів індію. Це підтверджує думку, що іони індію в основному, заміщають іони заліза в тетраедричних підґратках. Тому результуючий магнітний момент швидко зменшується, чим пояснюється характер змін магнітних параметрів V_m і σ . Питомий опір у системі, що вивчається, монотонно зростає.

Позитивним фактором слід вважати і те, що наявність іонів-активаторів індію у матриці ферогранату самарію призводить до зменшення коерцитивної сили H_c і поліпшення кристалокерамічної структури цієї системи Sm-In ферогранатів (рис. 1, 2). З порівняння рис. 1 і 2 можна прийти до висновку, що наявність іонів індію у фериті самарію поліпшує мікроструктуру фериту – збільшуються кристалічні блоки і зменшується кількість дрібних пор як між зернами, так і в середині них.

Для вивчення змін в електронній структурі іонів заліза були одержані емісійні $K_{\alpha 1\alpha 2}$ -лінії і К-спектри поглинання іонів заліза. Для моноферита $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ енергетичне зміщення $\Delta K_{\alpha 1}$ - лінії відносно α -Fe складає 0,12 еВ із зростанням концентрації іонів In^{3+} максимум $K_{\alpha 1}$ лінії зсувається в бік коротких хвиль, а максимум $K_{\alpha 2}$ - лінії в протилежний бік по відношенню до α -Fe: для зразка $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ він дорівнює 0,20 еВ, а для $\text{Sm}_3\text{Fe}_{4,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_{12}$ дорівнює 0,28 еВ. Із зростанням "х" збільшується відстань між максимумами ліній $\Delta(K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2})$, що безпосередньо вказує на зростання числа неспарених електронів деяких іонів заліза.

Енергетичне положення К-краю поглинання заліза в Sm-In феритах зсувається в бік коротких хвиль по відношенню до Fe_2O_3 по мірі заміни іонів Fe^{3+} іонами In^{3+} . Характер зсуву К-краю поглинання Fe^{3+} вказує на те, що зі зростанням концентрації іонів In^{3+} змінюється електронна структура іонів заліза. При цьому іони індію призводять до збільшення поляризації 3d-оболонки іонів Fe^{3+} . Внаслідок цього зменшується її екрануюча дія на внутрішні електронні шари, що в свою чергу призводить до

Таблиця 2

Параметри месбауерівських спектрів феритів системи $\text{Sm}_3\text{Fe}_{5-x}\text{In}_x\text{O}_4$: ефективні магнітні поля на ядрах $\text{Fe}^{57}(\text{He})$, ізомерний зсув (δ) і квадрупольне розщеплення (Δ) в а- і d- підґратках

Речовина	а - підґратка			d - підґратка		
	He, А/м	$\delta, \times 10^{-3}$ м/с	$\Delta, \times 10^{-3}$ м/с	He, А/м	$\delta, \times 10^{-3}$ м/с	$\Delta, \times 10^{-3}$ м/с
$\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	590	0,60	0,12	492	0,42	0,10
$\text{Sm}_3\text{Fe}_{4,9}\text{In}_{0,1}\text{O}_{12}$	587	0,55	0,15	490	0,40	0,10
$\text{Sm}_3\text{Fe}_{4,8}\text{In}_{0,2}\text{O}_{12}$	575	0,50	0,14	472	0,37	0,12
$\text{Sm}_3\text{Fe}_{4,7}\text{In}_{0,3}\text{O}_{12}$	565	0,45	0,15	437	0,33	0,12
$\text{Sm}_3\text{Fe}_{4,6}\text{In}_{0,4}\text{O}_{12}$	560	0,40	0,16	418	0,30	0,14

зсуву К-рівня в бік ядра заліза.

Гама-резонансні спектри дослідної системи Sm-In феритів на ядрах Fe^{57} одержані у вигляді накладання двох зємановських картин від іонів заліза в октаедричній (а) і тетраедричній (d) підгратках, подібно як і для фериту з структурою шпінелі [2,3]. Параметри цих спектрів подаються в таблиці 2.

Аналіз даних таблиці 2 показує, що заміна іонів Fe^{3+} іонами In^{3+} у системі ферогранатів $Sm_3Fe_5O_{12}$ призводить до зменшення ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{57} у (а) і (d) підгратках. Послаблення магнітних полів зумовлено зменшенням обмінної взаємодії між (а) – (d) підгратками внаслідок часткового заміщення іонів заліза іонами індію у (d) підгратці.

Величина ізомерного зсуву σ в обох підгратках також зменшується, що вказує на збільшення густини s-електронів внаслідок послаблення екрануючої дії електронів 3d – оболонки. Зменшення екрануючої дії, в свою чергу, призводить до збільшення поляризації 3d-оболонки. Цей висновок підтверджується даними рентгеноспектрального аналізу про зміну

енергетичного положення К-краю поглинання заліза.

Квадрупольне розщеплення (Δ) має тенденцію до невеликого зростання в обох підгратках з ростом концентрації іонів індію, що свідчить про зміни локальної симетрії оточення іонів заліза іонами кисню. Іонний радіус іонів індію становить 9,2 нм, в той час як іонний радіус заліза 6,7 нм. Цей висновок підтверджується і лінійним зростанням параметра кристалічної ґратки (а) (табл. 1).

Отже, сумісний розгляд рентгенівських і гама-резонансних спектрів Sm-In ферогранатів з паралельним вивченням деяких магнітних і електричних параметрів показує, що заміна іонів заліза іонами індію у системі $Sm_3Fe_{5-x}In_xO_{12}$ призводить до зміни електронної конфігурації іонів заліза. Можна припустити, що завдяки реакції $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + e$ спостерігаються зміни в електронній оболонці іонів індію із заповнення звільненими електронами 4f оболонки індію.

Зарін П.П. – к.ф.-м.н., доцент кафедри загальної та прикладної фізики.

- [1] П.П. Киричок, П.П. Зарин, Г.С. Подвальных. К-спектры поглощения железа в иттрий-индиевых гранатах // *Известия высших учебных заведений, Физика*, Томск, 1.77, 14/с, (1976).
- [2] Е.А. Жураковский, П.П. Киричок. *Электронные состояния у ферромагнетиков*. Наукова думка, К. 280 с. (1985).
- [3] Т.Д. Бакума, П.П. Зарін, М.О. Бакума, О.Є Федоров. Ядерні гама-резонансні дослідження Ni-Al ферромагнетиків шпінельної структури // *ФХТТ*, 2(4), с. 723 (2001).

P.P. Zarin

Influence of Indium Ions on the Magnetic Properties of Samarium Garnet Ferrite

*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15, Carpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

Sm-In system of iron garnet was examined using the methods of X-ray spectrum and Misbauer analyses with parallel measuring electric and magnet parameters.

It is established, that indium ions availabilities in a matrix of Sm garnet improves magnet and electric characteristics of garnet by a little indium ions concentration. Changing magnet active iron ions on nonmagnetic indium ions leads to exchange intera.