

Mößbauer-Untersuchung ferrimagnetischer Spinelle des Systems $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$

Mößbauer Investigation of Ferrimagnetic Spinels in the System $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$

E. Riedel*, D. Prick

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

E. Wolska

Institut für Magnetochemie, Adam-Mickiewicz-Universität, Grunwaldska 6,
PL-60780 Poznań

Herrn Prof. Dr. Heinz Dieter Lutz zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1067–1070 (1994); eingegangen am 18. März 1994

Cadmium-Nickel-Iron Spinels, Mößbauer Spectra, Magnetic Properties

Room temperature Mößbauer spectra of ferrimagnetic spinels in the system $Cd_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Ni_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4$ have been interpreted using the polyhedron model which is based on six different environments at the A-site for the B-site Fe^{3+} -ions. To each environment belongs one sextet with a characteristic magnetic splitting. An additional sextet is due to Fe^{3+} -ions at the A-site.

1. Einleitung

Im Spinellsystem $Cd_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ besetzen die Cd^{2+} -Ionen die tetraedrisch koordinierten A-Plätze und die Ni^{2+} -Ionen die oktaedrisch koordinierten B-Plätze. Die Ionenverteilung ist also $Cd_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Ni_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4$. Die Gitterkonstanten nehmen mit zunehmendem x linear zu [1]. Bei Raumtemperatur sind die Spinelle im Bereich $0 \leq x \leq 0,65$ ferrimagnetisch [2].

In den Mößbauer-Untersuchungen anderer Autoren [3–6] wurden den Fe^{3+} -Ionen des A-Platzes und des B-Platzes je ein Sextett zugeordnet. Bei den von uns gemessenen Mößbauer-Spektren mußten den Fe^{3+} -Ionen des B-Platzes mehrere Sextette zugeordnet werden [1]. In dieser Arbeit wird aus der Kationenverteilung ermittelt, welche Eisenspezies existieren, die die Sextette mit unterschiedlichen magnetischen Flußdichten verursachen.

2. Experimentelles

Die polykristallinen Proben wurden naßchemisch durch gemeinsame Fällung der Hydroxide aus Lösungen mit vorgegebenen Konzentrationen an Cd^{2+} , Ni^{2+} und Fe^{3+} -Ionen und anschließende thermische Nachbehandlung der Niederschläge

hergestellt. Die genauen Darstellungsbedingungen sind bereits von Wolska *et al.* [7] beschrieben.

Die Aufnahme der Mößbauer-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer der Fa. Wissel. Als Strahlungsquelle diente ^{57}Co in einer Rh-Matrix. Die zylindrischen Plexiglasprobenträger wurden so mit Probenmaterial befüllt, daß sie 7 mg natürliches Eisen pro cm^2 enthielten. Die Quelle wurde mit konstanter Beschleunigung hin- und rückbewegt, aufgezeichnet von einem Laser-Interferometer (symmetrische Dreiecksform der Geschwindigkeit/Zeit-Kurve). Die emittierten γ -Quanten wurden in Transmission von einem $Nal(Tl)$ -Szintillationszähler registriert. Gespeichert wurden diese Mößbauer-Daten und die Geschwindigkeitsdaten simultan in je 1024 Kanälen des Vielkanalanalysators. Die Kalibrierung der Momentangeschwindigkeit für jeden Kanal des Mößbauer-Spektrums erfolgte bei der rechnerischen Auswertung. Beim Fitten wurde auch der geringe Eisengehalt des Detektorfensters berücksichtigt. Die Spektren wurden durch ein least-squares-fit-Programm mittels Lorentz-Funktionen und unter Annahme gleicher Halbwertsbreiten der Sextettkomponenten ausgewertet. Die Güte der Fits wurde nach dem χ^2 -Wert beurteilt:

$$\chi^2 = \sum_1^N \frac{(Y_{\text{exp}} - Y_{\text{ber}})^2}{Y_{\text{ber}}}$$

Die angegebenen Isomerieverschiebungen beziehen sich auf metallisches Eisen.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Riedel.

3. Ergebnisse und Diskussion

Nur das Spektrum von NiFe_2O_4 lässt sich befriedigend mit zwei Sextetts fitten. Das Sextett mit der Isomerieverziehung $\delta = 0,246 \text{ mm/s}$, der magnetischen Flußdichte $B_{\text{int}} = 49,3 \text{ T}$ und der relativen Häufigkeit $A_{\text{rel}} = 51\%$ stammt von Fe^{3+} -Ionen des A-Platzes. Die Werte für die Fe^{3+} -Ionen des B-Platzes sind: $\delta = 0,354 \text{ mm/s}$, $B_{\text{int}} = 52,7 \text{ T}$ und $A_{\text{rel}} = 49\%$. Bei den Mischkristallen waren für den Fit der Spektren fünf Sextetts mit unterschiedlichen magnetischen Aufspaltungen erforderlich [1]. Zur Deutung der in den Spektren erkennbaren unterschiedlichen Eisenspezies wurde für den Fitprozeß das folgende Modell benutzt.

Jedes Fe^{3+} -Ion des B-Platzes ist von 6 Nachbarn des A-Platzes umgeben. Nur bei NiFe_2O_4 sind alle Tetraedernachbarn Fe^{3+} -Ionen. In den Mischkri-

stallen existieren neben dieser Umgebung (6/0) Umgebungen mit 5 Fe und 1 Cd (5/1), 4 Fe und 2 Cd (4/2), 3 Fe und 3 Cd (3/3) usw. Bei statistischer Verteilung der Ionen können die Häufigkeiten dieser Polyeder in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x berechnet werden. Nach dem Néel-Modell existiert eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen dem A- und dem B-Untergitter. Für die Fe^{3+} -Oktaederionen sind daher abhängig vom Polyedertyp charakteristische Magnetisierungen zu erwarten, mit zunehmender Anzahl diamagnetischer Cd^{2+} -Ionen im Polyeder eine abnehmende Magnetisierung.

Für den Fit wurden die relativen Polyederhäufigkeiten aus der Binomialverteilung vorgegeben. Die Spektren bestehen aus 4 bis 6 Sextetts, die zu Fe^{3+} -Ionen des B-Platzes gehören und einem Sextett für die Fe^{3+} -Ionen des A-Platzes (Abb. 1, Tab. I). Die Daten der Sextetts ergeben gut interpretierbare Zusammenhänge für die Spinellreihe.

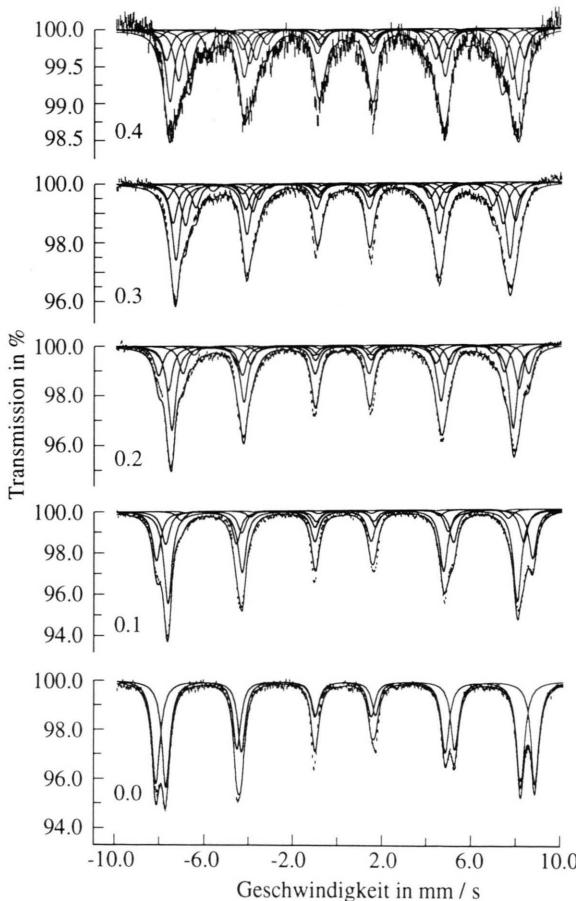


Abb. 1. Mößbauer-Spektren des Systems $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$) bei Raumtemperatur.

Tab. I. Mößbauer-Parameter des Systems $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ für $0 \leq x \leq 0,4$ bei 295 K.

x	δ [mm/s]	$\Gamma/2$ [mm/s]	B_{int} [T]	A_{rel} [%]	χ^2
0,0	0,246(1)	0,210(2)	49,34(1)	51,0	2571
	0,354(1)	0,210 k	52,66(1)	49,0	
	0,250(1)	0,213(2)	48,61(1)	49,7	3007
	0,347(2)	0,213 k	52,30(2)	26,8	
	0,347 k	0,213 k	49,79(5)	17,8	
	0,347 k	0,213 k	45,54(8)	5,0	
	0,347 k	0,213 k	44,3 (5)	0,7	
	0,261(2)	0,217(2)	47,56(1)	42,7	2597
	0,313(2)	0,217 k	51,49(3)	15,0	
	0,313 k	0,217 k	48,83(3)	22,6	
0,1	0,313 k	0,217 k	44,76(3)	14,1	
	0,313 k	0,217 k	41,7 (1)	4,7	
	0,313 k	0,217 k	38,3 (5)	0,9	
	0,256(2)	0,223(3)	46,69(2)	36,9	2486
	0,320(3)	0,223 k	49,45(8)	7,4	
	0,320 k	0,223 k	47,86(4)	19,1	
	0,320 k	0,223 k	44,46(4)	20,5	
	0,320 k	0,223 k	41,58(5)	11,7	
	0,320 k	0,223 k	36,8 (2)	3,8	
	0,320 k	0,223 k	33,8 (9)	0,6	
0,2	0,253(5)	0,217(6)	45,49(4)	30,3	1670
	0,305(5)	0,217 k	48,78 f	3,3	
	0,305 k	0,217 k	46,72(9)	13,1	
	0,305 k	0,217 k	43,59(8)	21,7	
	0,305 k	0,217 k	40,75(6)	19,3	
	0,305 k	0,217 k	35,86(9)	9,7	
	0,305 k	0,217 k	32,2 (4)	2,6	

δ , Isomerieverziehung; Γ , Halbwertsbreite; B_{int} , magnetische Flußdichte; A_{rel} , Flächenanteil; χ^2 , Gütekriterium; k, korreliert; (), Standardabweichung.

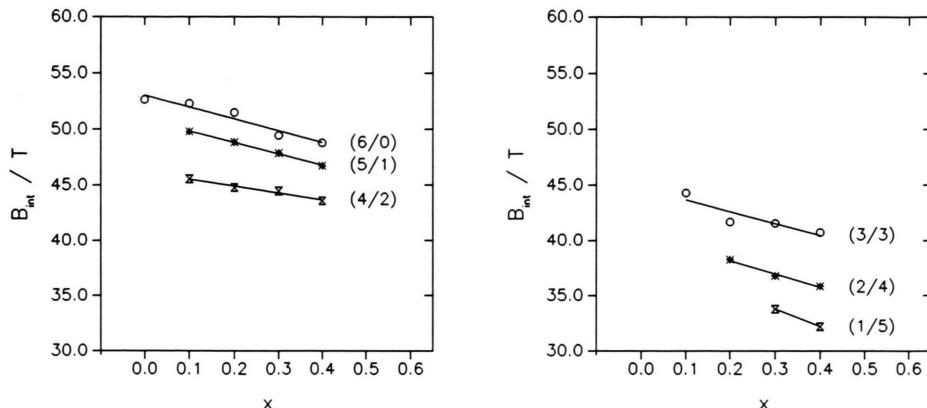


Abb. 2. Magnetische Flußdichten für die Fe^{3+} -Oktaederionen des Systems $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. (6/0), (5/1), (4/2) usw. bedeuten die umgebenden (Fe/Cd)-Polyeder.

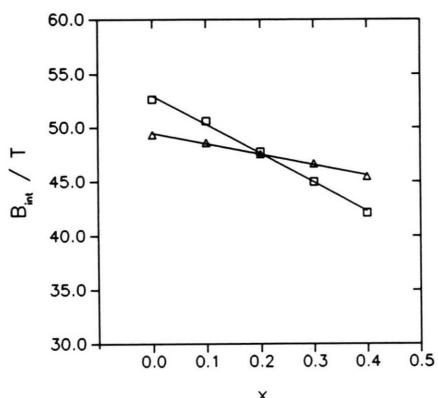


Abb. 3. Mittlere magnetische Flußdichten für das A- (\triangle) und das B-Untergitter (\square) des Systems $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

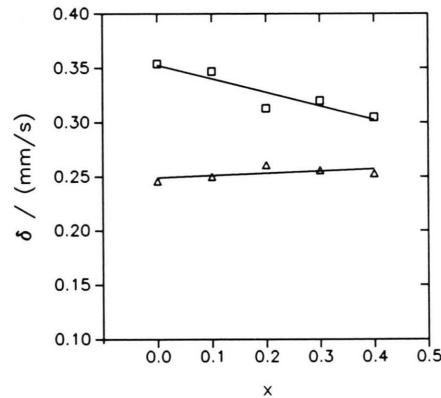


Abb. 4. Mittlere Isomerieverschiebungen für die Fe^{3+} -Ionen des A- (\triangle) und des B-Untergitters (\square) des Systems $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Für jedes Mischkristallglied nimmt mit zunehmendem Cd-Gehalt des Polyeders die magnetische Flußdichte ab (Abb. 2). Die Abnahmen betragen pro Cd-Atom für $x = 0,1$ 2,7 T, für $x = 0,2$ 3,3 T, für $x = 0,3$ 3,1 T und für $x = 0,4$ 3,3 T. Mit zunehmendem x -Wert nehmen die magnetischen Flußdichten für die einzelnen Polyeder im Bereich $x = 0$ bis $x = 0,4$ um 4 bis 5 T ab. Die magnetische Induktion in Tesla (Abb. 3) beträgt für den A-Platz

$$B_{\text{int}}(\text{A}) = (49,5 \pm 0,1) - (9,6 \pm 0,4) x$$

und für den B-Platz (gewichteter Mittelwert)

$$\overline{B}_{\text{int}}(\text{B}) = (53,0 \pm 0,2) - (26,7 \pm 0,9) x$$

Bei NiFe_2O_4 ist die magnetische Flußdichte auf dem B-Platz größer als auf dem A-Platz. Sie nimmt aber mit zunehmendem x schnell ab, und bei $x = 0,2$ sind beide Flußdichten gleich. Die starke Abnahme der B-Magnetisierung ist wie bei den Einzellinien eine Folge der Zunahme diamagnetischer Cd^{2+} -Ionen im A-Untergitter.

Die Isomerieverschiebung für die Fe^{3+} -Ionen des A-Platzes beträgt $\delta = 0,25$ mm/s. Die Werte für die Fe^{3+} -Ionen des B-Platzes nehmen von $\delta = 0,354$ mm/s ($x = 0$) auf $\delta = 0,305$ mm/s ab und sind typisch für oktaedrisch koordiniertes Fe(III) (Abb. 4).

Die gemessenen Flächenanteile der Tetraedersextette stimmen – mit Ausnahme des Mischkri-

stalls bei $x = 0,1$ – gut mit den aus der Zusammensetzung berechneten Flächenanteilen überein (Tab. I). Auch die Daten des freien Fits [1] zeigen bereits den Zusammenhang zwischen Flächenanteil und magnetischer Flussdichte, wie er durch den Fit mit diesem Modell erhalten wird.

Für den A-Platz gibt es 12 B-Nachbarn. Die Berücksichtigung der Ni/Fe-Häufigkeitsverteilungen

hat nur einen geringen Einfluß auf die B_{int} -Werte der Tetraedersextette, so daß es gerechtfertigt ist, das Tetraedereisen durch ein Sextett zu beschreiben [8].

Im Bereich $0,5 \leq x \leq 0,7$ wurde Spinrelaxation in den Raumtemperaturspektren festgestellt.

-
- [1] E. Wolska, E. Riedel, W. Wolski, *Phys. Stat. Sol.* **132a**, K51 (1992).
 - [2] A. Globus, H. Pascard, V. Cagan, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **C1-38**, 163 (1977).
 - [3] N. A. Eissa, A. A. Bahgat, M. K. Fayek, *Hyperfine Interact.* **5**, 137 (1978).
 - [4] J. Fontcuberta, J. Rodriguez, M. Pi, R. Rodriguez, J. Tejada, *Mater. Res. Bull.* **15**, 969 (1980).
 - [5] P. Muthukumarasamy, T. Nagarajan, A. Narayanasamy, *Phys. Status Solidi* **64a**, 747 (1981).
 - [6] W. Karner, R. Wäppeling, T. Nagarajan, *Phys. Scr.* **36**, 544 (1987).
 - [7] E. Wolska, W. Wolski, J. Kaczmarek, E. Riedel, D. Prick, *Solid State Ionics* **51**, 231 (1992).
 - [8] D. Prick, *Dissertation*, Techn. Universität Berlin (1993).