

# Mößbauer-Untersuchung ferrimagnetischer Spinelle des Systems $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Mößbauer Investigation of Ferrimagnetic Spinels in the System  $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

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  $\text{Cd}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}[\text{Ni}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4$  have been interpreted using the polyhedron model which is based on six different environments at the A-site for the B-site  $\text{Fe}^{3+}$ -ions. To each environment belongs one sextet with a characteristic magnetic splitting. An additional sextet is due to  $\text{Fe}^{3+}$ -ions at the A-site.

## 1. Einleitung

Im Spinellsystem  $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  besetzen die  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen die tetraedrisch koordinierten A-Plätze und die  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen die oktaedrisch koordinierten B-Plätze. Die Ionenverteilung ist also  $\text{Cd}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}[\text{Ni}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4$ . 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  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen des A-Platzes und des B-Platzes je ein Sextett zugeordnet. Bei den von uns gemessenen Mößbauer-Spektren mußten den  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen des B-Platzes mehrere Sextetts zugeordnet werden [1]. In dieser Arbeit wird aus der Kationenverteilung ermittelt, welche Eisenspezies existieren, die die Sextetts mit unterschiedlichen magnetischen Flußdichten verursachen.

## 2. Experimentelles

Die polykristallinen Proben wurden naßchemisch durch gemeinsame Fällung der Hydroxide aus Lösungen mit vorgegebenen Konzentrationen an  $\text{Cd}^{2+}$ -,  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -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  $^{57}\text{Co}$  in einer Rh-Matrix. Die zylindrischen Plexiglasprobenträger wurden so mit Probenmaterial befüllt, daß sie 7 mg natürliches Eisen pro  $\text{cm}^2$  enthielten. Die Quelle wurde mit konstanter Beschleunigung hin- und rückbewegt, aufgezeichnet von einem Laser-Interferometer (symmetrische Dreiecksform der Geschwindigkeit/Zeit-Kurve). Die emittierten  $\gamma$ -Quanten wurden in Transmission von einem NaI(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 Bedetektorfensters 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  $\chi^2$ -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  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  läßt sich befriedigend mit zwei Sextetts fitten. Das Sextett mit der Isomerieverschiebung  $\delta = 0,246 \text{ mm/s}$ , der magnetischen Flußdichte  $B_{\text{int}} = 49,3 \text{ T}$  und der relativen Häufigkeit  $A_{\text{rel}} = 51\%$  stammt von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen des A-Platzes. Die Werte für die  $\text{Fe}^{3+}$ -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  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion des B-Platzes ist von 6 Nachbarn des A-Platzes umgeben. Nur bei  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sind alle Tetraedernachbarn  $\text{Fe}^{3+}$ -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  $\text{Fe}^{3+}$ -Oktaederionen sind daher abhängig vom Polyedertyp charakteristische Magnetisierungen zu erwarten, mit zunehmender Anzahl diamagnetischer  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen im Polyeder eine abnehmende Magnetisierung.

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

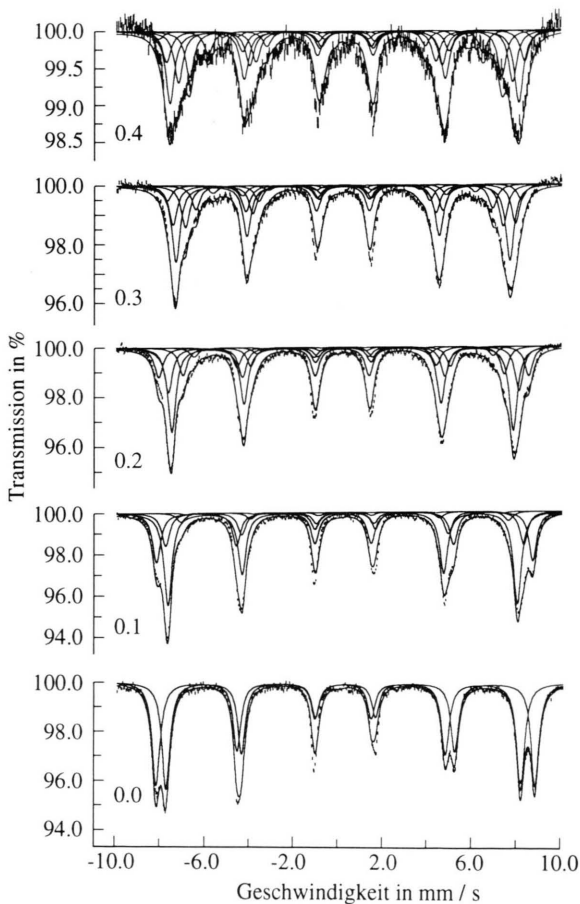


Abb. 1. Mößbauer-Spektren des Systems  $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) bei Raumtemperatur.

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.

$x$	$\delta$ [mm/s]	$\Gamma/2$ [mm/s]	$B_{\text{int}}$ [T]	$A_{\text{rel}}$ [%]	$\chi^2$
0,0	0,246(1)	0,210(2)	49,34(1)	51,0	2571
0,1	0,354(1)	0,210 k	52,66(1)	49,0	3007
	0,250(1)	0,213(2)	48,61(1)	49,7	
	0,347(2)	0,213 k	52,30(2)	26,8	
	0,347 k	0,213 k	49,79(5)	17,8	
0,2	0,347 k	0,213 k	45,54(8)	5,0	2597
	0,347 k	0,213 k	44,3 (5)	0,7	
	0,261(2)	0,217(2)	47,56(1)	42,7	
	0,313(2)	0,217 k	51,49(3)	15,0	
	0,313 k	0,217 k	48,83(3)	22,6	
	0,313 k	0,217 k	44,76(3)	14,1	
	0,313 k	0,217 k	41,7 (1)	4,7	
0,3	0,313 k	0,217 k	38,3 (5)	0,9	2486
	0,256(2)	0,223(3)	46,69(2)	36,9	
	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	
0,4	0,320 k	0,223 k	36,8 (2)	3,8	1670
	0,320 k	0,223 k	33,8 (9)	0,6	
	0,253(5)	0,217(6)	45,49(4)	30,3	
	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	

$\delta$ , Isomerieverschiebung;  $\Gamma$ , Halbwertsbreite;  $B_{\text{int}}$ , magnetische Flußdichte;  $A_{\text{rel}}$ , Flächenanteil;  $\chi^2$ , Gütekriterium; k, korreliert; (), Standardabweichung.

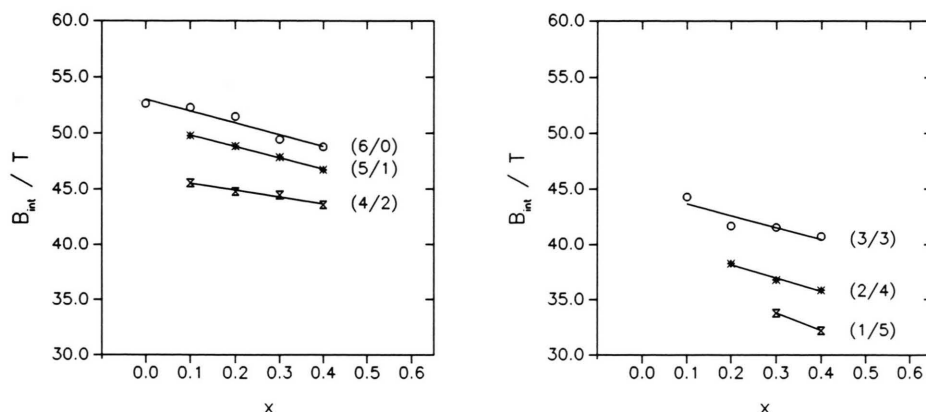


Abb. 2. Magnetische Flußdichten für die  $\text{Fe}^{3+}$ -Oktaederionen des Systems  $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . (6/0), (5/1), (4/2) usw. bedeuten die umgebenden (Fe/Cd)-Polyeder.

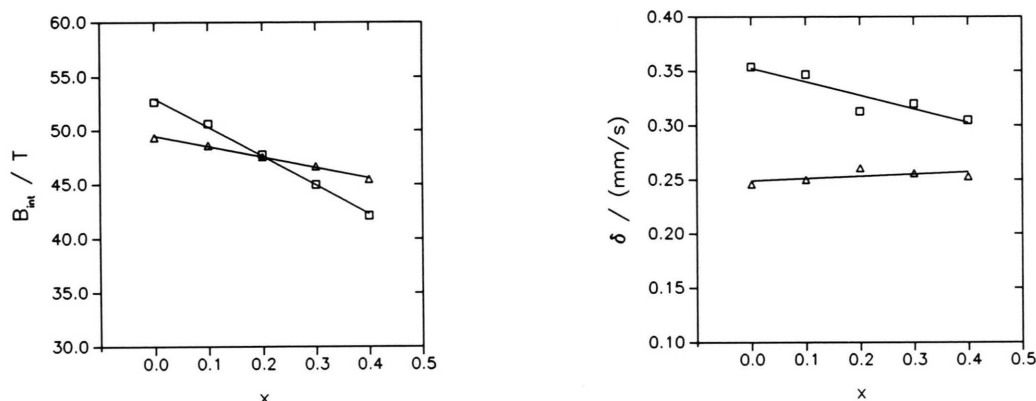


Abb. 3. Mittlere magnetische Flußdichten für das A- ( $\Delta$ ) und das B-Untergitter ( $\square$ ) des Systems  $\text{Cd}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Abb. 4. Mittlere Isomerieververschiebungen für die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen des A- ( $\Delta$ ) 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)

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

Bei  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen im A-Untergitter.

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

Die gemessenen Flächenanteile der Tetraedersextetts 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  $B_{\text{int}}$ -Werte der Tetraedersextetts, 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.

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