

## ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

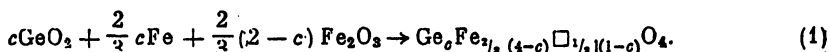
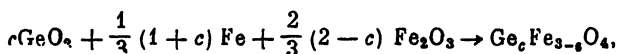
### ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ЗАМЕЩЕННЫХ ИОНАМИ ГЕРМАНИЯ

Г. В. Бич, А. Н. Мень, Ю. А. Петров

Экспериментально изучено влияние ионов германия на магнитные, электрофизические и структурные характеристики магнетита и  $\gamma$ -оксида железа. Обсуждены качественные модели, объясняющие наблюдающиеся особенности свойств.

Влияние замещающих ионов на свойства магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в настоящее время достаточно полно изучено, в том числе гетеровалентное замещение ионов железа ионами  $\text{Ge}^{4+}$  [1]. Замещения же ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  другими ионами изучены значительно менее полно. А по замещениям ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Ge}^{4+}$  в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  такие сведения вообще отсутствуют. В то же время исследование влияния природы замещающих ионов позволяет на более глубоком уровне понять природу формирования основных магнитных, электрофизических и структурных свойств таких важных в практическом и теоретическом смысле оксидов железа, как  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Две серии твердых растворов  $\text{GeFe}_c\text{Fe}_{3-c}\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{GeFe}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  были получены в атмосфере аргона при  $950^\circ\text{C}$  по твердофазным металлургическим реакциям



Для системы  $\text{Ge}_c\text{Fe}_{3-c}\text{O}_4$  параметр  $c$  менялся в пределах  $0 \leq c \leq 1$  с шагом  $\Delta c = 0.2$ , а для системы  $\text{Ge}_c\text{Fe}_{\frac{7}{3}(4-c)}\square_{\frac{1}{3}(1-c)}\text{O}_4$   $0.2 \leq c \leq 1$  ( $\Delta c = 0.2$ ), что связано с невозможностью получить чистый  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  данным способом.

Состав полученных образцов контролировался химическим анализом на содержание ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и общее содержание железа, а в ряде случаев также термогравиметрически (по приросту массы в результате полного окисления  $\text{Fe}^{2+}$ -содержащих образцов). Установлено, что с точностью  $\pm 0.01$  формульной единицы состав образцов соответствовал заданной стехиометрии. Для получения надежных результатов перед исследованием свойств со всех образцов счищался поверхностный слой толщиной 1–2 мм.

Согласно рентгеновскому анализу (ДРОИИ-3) все образцы представляли собой однофазные линии с параметрами решетки, возрастающими при переходе от магнетита ( $a = 8.395 \text{ \AA}$ ) или  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $a = 8.338 \text{ \AA}$ ) к ортогерманату железа ( $a = 8.411 \text{ \AA}$ ).

Термомагнитные измерения проводили на вибромагнетометре, откалиброванном по никелю, в диапазоне температур от 4.2 до 800 К в полях напряженностью до 10 кЭ. Намагниченность насыщения  $\sigma_s$  для образцов с малым содержанием  $\text{Ge}^{4+}$  ( $0 \leq c \leq 0.4$ ) определяли экстраполяцией

линейной части зависимости  $\sigma(1/H)$  к значению  $1/H=0$ , а для составов с высоким содержанием  $\text{Ge}^{4+}$  ( $0.4 < c \leq 1$ ) — экстраполяцией линейной части зависимости  $\sigma(H)$  из области высоких значений напряженности магнитного поля к значению  $H=0$ . Из экспериментальных значений  $\sigma$  рассчитывали затем магнитные моменты  $n_B$ , выраженные числом магнетонов Бора [2]. Температуру Кюри  $T_C$  находили экстраполяцией линейной части зависимости  $\sigma^2(T)$  к значению  $\sigma=0$ .

Удельное электросопротивление измеряли двухконтактным способом при комнатной температуре на хорошо сформованных таблетках, покрытых тонким слоем  $\text{In-Ga}$  сплава.

Погрешность определения параметра решетки составляет  $\pm 0.002 \text{ \AA}$ , удельной намагниченности  $\pm 3 \%$ , температуры Кюри  $\pm 3 \text{ K}$  (за исключением образцов с  $c \geq 0.6$ , где вследствие наличия «хвостов» остаточной намагниченности погрешность значительно больше), удельного электросопротивления  $\pm 0.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

На рис. 1 приведены экспериментальные концентрационные зависимости параметра решетки  $a(c)$  (а), электросопротивления  $\ln \rho(c)$  (б), магнитного момента при  $T=4.2 \text{ K}$   $n_B(c)$  (в) и температуры Кюри  $T_C(c)$  (г).

В системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GeFe}_2\text{O}_4$  изменения параметра решетки относительно невелики ( $\Delta a \approx 0.02 \text{ \AA}$ ) и имеют небольшие отрицательные отклонения от линейного хода, соответствующего закону Вегарда. Напротив, в системе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GeFe}_2\text{O}_4$ , где изменения параметра решетки более существенные ( $\Delta a \approx 0.08 \text{ \AA}$ ), наблюдаются значительные положительные отклонения от закона Вегарда (рис. 1, а). Эти отклонения, вероятно, обусловлены наличием отличного от статистического дальнего и ближнего порядков в размещении катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям решетки шпинели.

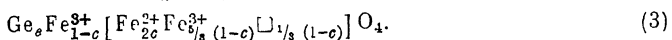
Зависимости  $\ln \rho(c)$  существенно различаются в случае замещения ионов железа ионами  $\text{Ge}^{4+}$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и в случае  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Возрастание электросопротивления на несколько порядков при переходе от  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  к  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  свидетельствует о значительном уменьшении числа эффективных носителей заряда. Поскольку магнетит является обращенной шпинелью  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$ , а ортогерманат железа, учитывая склонность ионов  $\text{Ge}^{4+}$  к занятию тетраэдрических позиций в оксидах и одновременно более выраженное предпочтение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  к октаэдрическим позициям, вероятно, является нормальной шпинелью  $\text{Ge}^{4+}[\text{Fe}_2^{2+}]_2\text{O}_4$ , катионное распределение в смешанной системе может быть в первом приближении представлено в виде



Из (2) видно, что с ростом концентрации ионов  $\text{Ge}^{4+}$  уменьшается число пар  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$  в октапозициях. Так как выше некоторой температуры (температуры Вервея) между ионами железа в октаподрешетке может легко совершаться электронный обмен [2] по типу  $\text{Fe}^{2+} - e \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ , электропроводность выше температуры упорядочения будет, очевидно, тем больше, чем больше число пар  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ . Поэтому при переходе от  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , где число пар  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$  имеет максимальное значение, к  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$ , где такие пары вообще отсутствуют, электросопротивление закономерно возрастает.

Более сложная зависимость  $\ln \rho(c)$  наблюдается в системе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-GeFe}_2\text{O}_4$ , где на кривой  $\ln \rho(c)$  имеется минимум вблизи состава с  $c=0.4$ . Такой характер зависимости  $\ln \rho(c)$  имеет, однако, довольно простое объяснение.

Так как  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  обычно представляют в виде обращенной шпинели, имеющей вакантные позиции в октаэдрической подрешетке  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}_{2/3}^{3+}\square_{1/3}]_2\text{O}_4$ , то катионное распределение в твердых растворах  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  можно описать формулой



Из (3) видно, что состав тетраподрешетки в этой системе такой же (см. (2)), как и в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GeFe}_2\text{O}_4$ , но состав октаподрешетки от-

личается. Причем как при малых значениях  $c$  ( $c \rightarrow 0$ ), так и при высоких содержаниях  $\text{Ge}^{4+}$  ( $c \rightarrow 1$ ) число пар  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$  стремится к нулю, а в средней области составов их число достигает максимума. Поэтому для этой системы по мере перехода от  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  к  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  наблюдается минимум на зависимости  $\ln \rho$  ( $c$ ). Если формула (3) справедлива, то при  $c=5/11 \approx 0.45$  количество ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в октапозициях будет одинаковым и для этого состава можно ожидать наименьшего электросопротивления. Как

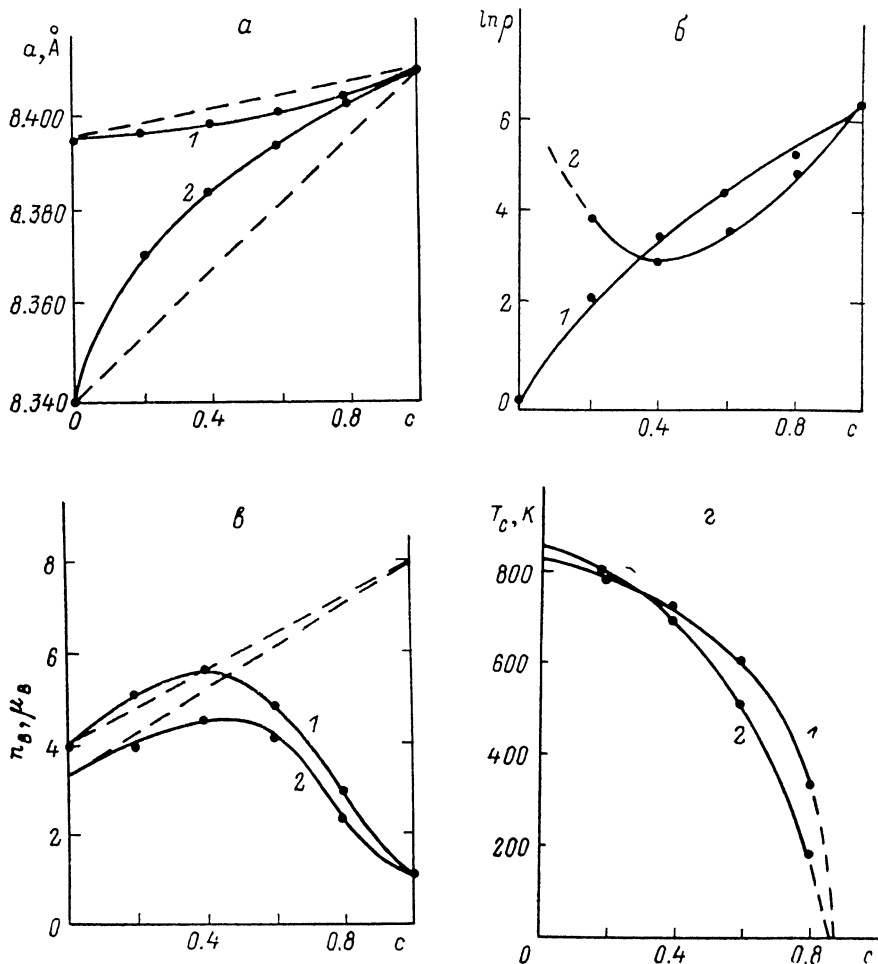


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра кристаллической решетки (а), удельного электросопротивления (б), магнитного момента насыщения при  $T=4.2$  К (в) и температуры Кюри (г) в системах  $\text{Ge}_c\text{Fe}_{3-c}\text{O}_4$  (1) и  $\text{Ge}_c\text{Fe}_{1/2(4-c)}\square_{1/2(1-c)}\text{O}_4$  (2).

Штриховые линии — расчет согласно закону Вегарда (а) и по Неслию (б).

видно из рис. 1, б, минимум на кривой  $\ln \rho$  ( $c$ ) действительно находится вблизи состава  $c=5/11$ .

В пользу предполагаемого катионного распределения свидетельствует и характер изменения магнитного момента  $n_B$  ( $c$ ) в этих системах.

При малых содержаниях диамагнитных ионов  $\text{Ge}^{4+}$  как в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , так и в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  магнитный момент возрастает (рис. 1, в), поскольку суммарный момент тетраподрешетки, согласно (2) и (3), уменьшается, а момент октаподрешетки почти не меняется. Теперь если исходить из ферримагнитной неелевской структуры при  $T \rightarrow 0$  К, то возрастание магнитного момента будет описываться формулами

$$n_B = 4(1 + c), \quad n_B = 2/3(5 + 7c) \quad (4)$$

для систем  $\text{Ge}_c\text{Fe}_{3-c}\text{O}_4$  и  $\text{Ge}_c\text{Fe}_{2/3(4-c)}\square_{1/3(1-c)}\text{O}_4$  соответственно. Зависимости, описываемые формулами (4), показаны на рис. 1, в штриховыми прямыми. Действительно, при малых концентрациях ионов экспериментальные зависимости  $n_B(c)$  в обеих системах близки к предсказываемым простой теорией Нееля. Возрастание магнитного момента продолжается вплоть до степени замещения ионами  $\text{Ge}^{4+}$   $c=0.4$  в системе с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $c=0.5$  в системе с  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , после чего магнитный момент резко падает. Такое поведение может свидетельствовать о преобладании межподрешеточных А—В обменных взаимодействий на начальной стадии замещения и о преобладающем внутривидовом В—В обменном взаимодействии на последующей стадии замещения. Однако полностью скомпенсированного антиферромагнетизма, которого можно было бы ожидать для чистого  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$ , не наблюдается. Магнитный момент для  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  при  $T=4.2$  К составляет порядка  $1 \mu_B$ . Причина этого может быть как в частично обращенном распределении катионов в этом соединении ( $\text{Ge}_{1-\lambda}\text{Fe}_\lambda^{\uparrow}[\text{Ge}_\lambda\text{Fe}_{2-\lambda}^{\uparrow}]\text{O}_4$ , где  $\lambda$  — степень обращенности), так и в не вполне стехиометрическом составе этого соединения. Последняя причина вполне вероятна, поскольку в условиях синтеза возможно протекание побочного процесса, связанного с выделением некоторого количества летучего монооксида германия  $\text{GeO}$ . В этом случае вместо стехиометрического состава  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  образуется нестехиометрический ортогерманат железа  $\text{Ge}_{1-3\delta}\text{Fe}_{2(1+\delta)}\square_\delta\text{O}_4$ , в котором вследствие наличия вакансий часть ионов железа для компенсации заряда будет находиться в трехвалентном состоянии  $\text{Ge}_{1-3\delta}\text{Fe}_{2(1+\delta)}^{\uparrow}\text{Fe}_{3\delta}^{\uparrow}\square_\delta\text{O}_4$ . Предварительные данные по эффекту Мёссбауэра, исследованного на синтезированном образце ортогерманата железа, не исключают возможности существования в нем некоторого количества ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Однако для окончательного вывода требуется проведение специальных более детальных исследований.

Введение ионов  $\text{Ge}^{4+}$  вместо ионов железа в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  приводит, как видно из рис. 1, 2, к значительному снижению температуры Кюри, что свидетельствует об уменьшении числа эффективных связей между магнитоактивными ионами железа. Если полагать, что основной вклад в формирование температуры Кюри вносят межподрешеточные А—В взаимодействия, то, согласно формулам (2) и (3), с увеличением концентрации ионов  $\text{Ge}^{4+}$  в тетрапозициях число таких взаимодействий между ионами железа уменьшается и температура Кюри резко падает. Причем в системе  $\text{GeFe}_2\text{O}_4\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  это снижение  $T_C$  более сильное, чем в системе  $\text{GeFe}_2\text{O}_4\text{—}\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что объясняется тем, что в первом случае октаподрешетка не полностью заполнена ионами железа, а содержит также часть вакантных позиций, наличие которых также уменьшает число эффективных А—В взаимодействий. Экстраполируя зависимости  $T_C(c)$  на ось составов, можно получить, что ферромагнетизм в этих системах исчезает, вероятно, при концентрации ионов  $\text{Ge}^{4+}$  порядка 0.86.

В заключение кратко остановимся на обнаруженных в системе  $\text{GeFe}_2\text{O}_4\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  низкотемпературных аномалиях намагниченности.

Как уже отмечалось, в этой системе вблизи составов с  $c \approx 0.4$  наблюдается минимум электросопротивления, обусловленный, по-видимому, электронными обходами между разновалентными ионами железа, число которых при этих концентрациях  $\text{Ge}^{4+}$  достигает максимума. В чистом магнетите, как известно [3], при температуре Вервея (порядка 120 К) наряду с аномалией электропроводности наблюдается также скачкообразное изменение намагниченности, особенно ярко выраженное в слабых полях. Поэтому представляло интерес проследить, проявляется ли и в какой мере этот эффект в системе  $\text{GeFe}_2\text{O}_4\text{—}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

На рис. 2 показаны температурные зависимости удельной намагниченности для двух составов системы  $\text{Ge}_c\text{Fe}_{2/3(4-c)}\square_{1/3(1-c)}\text{O}_4$  с  $c=0.4$  и 0.6 при различных напряженностях внешнего магнитного поля. Видно, что в области температур, близких к гелиевым, здесь, как и в магнетите при 120 К, наблюдается резкое возрастание намагниченности и лишь затем при более высоких температурах происходит ее снижение, обусловленное

разрушением дальнего магнитного порядка. Причем с увеличением напряженности магнитного поля скачок намагниченности уменьшается. Такой характер зависимости  $\sigma(T, H)$  проявляется и в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [3]. Однако в системе  $\text{GeFe}_2\text{O}_4-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  эта аномалия наблюдается при более низких температурах, что, по-видимому, обусловлено меньшим числом пар  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ , чем в магнетите. По мере удаления от составов с  $c=0.4$  и  $0.6$  как в сторону чистого  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$ , так и в сторону  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  эта аномалия все менее заметна вплоть до ее полного исчезновения. Отсюда можно предположить, что природа аномалий намагниченности в данной системе та же, что и в магнетите: электронное упорядочение между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в октапозициях. Скачок намагниченности при температуре упорядочения, по-видимому, обусловлен тем, что более разупорядоченное высокотемпературное состояние намагничивается легче, чем упорядоченное низкотемператур-

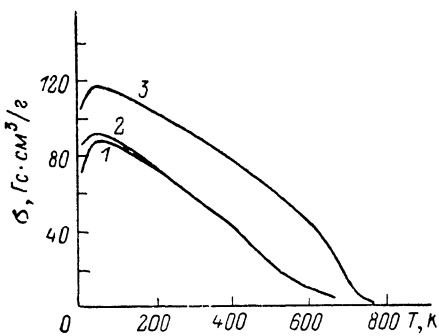


Рис. 2. Температурные зависимости удельной намагниченности в системе  $\text{Ge}_c \text{Fe}_{2/3(1-c)} [1/3(1-c)] \text{O}_4$ .

$c, H$  (кЭ): 1 — 0.6, 4; 2 — 0.6, 10; 3 — 0.4, 4.

ное, т. е. требует более низких насыщающих полей. Поэтому при нагреве при постоянном поле выше температуры упорядочения происходит резкий скачок намагниченности.

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет предполагать, что в системах  $\text{GeFe}_2\text{O}_4-\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{GeFe}_2\text{O}_4-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ионы  $\text{Ge}^{4+}$  занимают преимущественно тетраэдрические позиции в решетке шпинели. Введение ионов  $\text{Ge}^{4+}$  в магнетит приводит к непрерывному возрастанию электросопротивления, а при введении  $\text{Ge}^{4+}$  в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  концентрационная зависимость электросопротивления проходит через минимум. Замещение железа в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  диамагнитными ионами  $\text{Ge}^{4+}$  приводит к возрастанию магнитного момента вплоть до концентрации ионов  $\text{Ge}^{4+} c \approx 0.7$  при одновременном уменьшении температуры Кюри. В системе  $\text{GeFe}_2\text{O}_4-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в промежуточной области составов наблюдаются низкотемпературные аномалии намагниченности, аналогичные аномалиям в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , наблюдающимся при температуре Вервея.

В заключение авторы выражают благодарность Е. Н. Тарасову за помощь в проведении магнитных измерений, а также В. Я. Митрофанову и А. Я. Финману за полезные замечания при обсуждении результатов работы.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Durif-Varambon A., Bertaut E. F., Pauthenet R. Ann. de Chim., 1956, vol. 1, p. 525—544.
- [2] Смит Я., Веин Х. Ферриты. М.: ИЛ, 1962. 504 с.
- [3] Bickford L. R. Rev. Mod. Phys., 1953, vol. 25, N 1, p. 75—79.

Свердловский институт  
народного хозяйства  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
4 апреля 1988 г.