

С. РЕЙМАН, К. МИТРОФАНОВ

## СИНТЕЗ $KMeF_3$ ( $Me = Mn, Fe, Co, Ni$ ) ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДОМ ЯГР

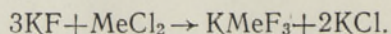
Описывается методика синтеза кристаллов  $KMnF_3$ ,  $KFeF_3$ ,  $KCoF_3$  и  $KNiF_3$  для изучения их методом эффекта Мёссбауэра (ЯГР-спектроскопии) на изотопе  $Fe^{57}$ , а также сообщаются некоторые результаты проведенных исследований. Приводятся найденные для этих кристаллов температуры Нееля, а также температуры Дебая, определенные из температурной зависимости вероятности эффекта Мёссбауэра.

Интерес, проявляемый к изучению соединений типа  $KMeF_3$  ( $Me = Mn, Fe, Co, Ni$ ), объясняется рядом особых физических свойств, присущих этим веществам. При комнатной температуре кристаллы обладают кубической структурой типа перовскита [1], оптически прозрачны, а при низких температурах переходят в антиферромагнитное состояние. Изучение соединений данного типа интересно с нескольких точек зрения. Во-первых, для исследования природы магнетизма: простота структуры и единственный вариант взаимодействий —  $180^\circ$ -й катион-анион-катионный сверхобмен — позволили провести ряд теоретических расчетов внутренних кристаллических полей и обменных взаимодействий [2-4]. Во-вторых, особые диэлектрические и магнитные свойства в соединениях типа перовскита, оптическая прозрачность и возможность практических применений стимулировали исследования этих веществ с использованием магнитных [5, 6], оптических [7] и радиоспектроскопических [8] методов.

Для получения информации о локальных характеристиках взаимодействий магнитных катионов, а также для исследования фазовых переходов в этих соединениях удобным методом является ядерный гамма-резонанс (ЯГР) или эффект Мёссбауэра. Применение ЯГР для изучения соединений со структурой типа перовскита может оказаться интересным также в методическом отношении как для получения источника с высокой концентрацией мёссбауэровских ядер ( $KCo^{57}F_3$ ), так и для получения стандартного поглотителя с одиночной линией поглощения и большим изомерным сдвигом ( $KFe^{57}F_3$ ).

О получении соединений типа  $KMeF_3$  сообщалось в ряде работ [5, 9, 10]. Однако их исследование методом ЯГР возможно только при наличии в структуре кристаллов мёссбауэровских атомов ( $Fe^{57}$ ,  $Sn^{119}$  и др.).

Монокристаллы  $KMeF_3$  синтезировались из раствора в расплаве по реакции



Поскольку мёссбауэровские исследования проводились на изотопе  $Fe^{57}$ , то в шихту вводилось около 2%  $Fe^{57}Cl_2$  либо  $Co^{57}Cl_2$  активностью  $\sim 1$  мкюри. Кристаллы  $KFeF_3$  имели природное содержание изотопа  $Fe^{57}$  (2,19%). Исходные реактивы применялись марки «ч.» или «ч. д. а.».



Графитовый тигель с шихтой помещался в трубу из никеля, один конец которой был герметично заварен, а другой имел фланцевый разъем с вентилем. Через вентиль труба откачивалась до давления  $10^{-2}$  мм рт. ст., затем наполнялась азотом при атмосферном давлении и помещалась в электропечь. Температура в печи регулировалась электронной схемой по следующей программе: вначале она поднималась до  $T_1$ , выдерживалась в течение часа, после чего понижалась со скоростью  $5^\circ C/ч$  до  $T_2$ , а затем до комнатной температуры со скоростью  $50^\circ C/ч$  (температуры  $T_1$  и  $T_2$  приведены в таблице).

Температурный интервал выращивания  $T_1 - T_2$ , температуры Нееля ( $T_N$ ), Дебая ( $\theta$ ) и постоянные решеток ( $a$ ) для кристаллов типа  $KMeF_3$  ( $Me = Mn, Fe, Co, Ni$ )

Соединение	$T_1$ , $^\circ C$	$T_2$ , $^\circ C$	$T$ , К $\pm 1$ К	$\theta$ , К $\pm 40$ К	$a$ , Å
$KMnF_3-Fe^{57}$	800	550	86	340	—
$KFeF_3$	850	600	110	360	$4,116 \pm 0,004$
$KCoF_3-Fe^{57}$	850	600	118	350	$4,071 \pm 0,002$
$KNiF_3-Fe^{57}$	950	650	245	360	$4,016 \pm 0,002$

После охлаждения тигель вынимался из трубы и продукты реакции отмывались в дистиллированной воде. Таким способом были получены прозрачные кристаллы объемом до  $40 \text{ мм}^3$ .

Рентгеноструктурный анализ образцов, содержащих примесь  $Fe^{57}$ , подтвердил их однофазность. В таблице даны постоянные решеток при температуре 295 К. Для чистых  $KMnF_3$ ,  $KFeF_3$ ,  $KCoF_3$  и  $KNiF_3$  постоянные решеток равны  $4,184 \pm 0,003$ ,  $4,116 \pm 0,004$ ,  $4,065 \pm 0,004$  и  $4,011 \pm 0,002$  Å соответственно. Эти значения близки в пределах ошибок измерений к результатам, приведенным в [1, 5].

Для измерения мёссбауэровских спектров выращенные кристаллы измельчались в ступке и затем осаждались из взвеси в спирте на алюминиевую подложку. Полученные таким образом образцы имели толщину  $27 \text{ мг/см}^2$ . Препараты, содержащие  $Fe^{57}$ , использовались в качестве поглотителей в измерениях с источником  $Co^{57}$  (Cr). На образцах с примесью радиоактивного  $Co^{57}$  изучались эмиссионные спектры ЯГР, причем в качестве анализаторов в этих измерениях применялись поглотители из  $Na_4Fe(CN)_6 \cdot 12H_2O$  с синглетным спектром или резонансные счетчики [11].

Мёссбауэровские спектры (МС) всех поглотителей при  $T = 295$  К представляли собой одиночную линию шириной  $\Gamma = 0,4 - 0,6 \text{ мм/сек}$  и изомерным сдвигом  $\delta = +1,48 \pm 0,02 \text{ мм/сек}$  относительно источника  $Co^{57}$  (Cr). Величина изомерного сдвига и отсутствие квадрупольного расщепления подтверждают тот факт, что во всех образцах ионы  $Fe^{2+}$  занимают в кристаллической решетке узлы октаэдрической симметрии, причем ионы  $Fe^{2+}$  находятся в высокоспиновом состоянии и имеют большую степень ионности связей, характерную для структурного комплекса  $[FeF_6]^{4-}$ .

На рис. 1 изображен МС поглотителя  $KCoF_3-Fe^{57}$  при температурах 295 К (а) и 78 К (б). Спектр при 78 К представляет собой зеемановский секстет, что говорит о наличии магнитного порядка в кристалле. Появление квадрупольного расщепления  $\Delta E = 0,30 \pm 0,05 \text{ мм/сек}$  в спектре 1, б обусловлено, по-видимому, тетрагональными искажениями, которые испытывает кристалл наряду с магнитным упорядочиванием ниже температуры Нееля [5].



Расщепление линии в МС дает возможность надежно определять температуру магнитного перехода:  $T_c$  — температуру Кюри для ферро- и ферримагнетиков или  $T_N$  — температуру Нееля для антиферромагнетиков. Особенно удобны для этой цели мёссбауэровские спектрометры, работающие в режиме постоянной скорости с несимметричной формой сигнала скорости [12]. На рис. 2 представлена зависимость числа счета  $\gamma$ -квантов, прошедших через поглотитель  $\text{KCoF}_3\text{—Fe}^{57}$ , от температуры при фиксированной скорости движения источника, соответствующей максимуму поглощения парамагнитной линии ( $v = +1,50$  мм/сек). Температура, при которой начинается резкое возрастание скорости счета  $\gamma$ -квантов, соответствует переходу кристалла в магнитоупорядоченное

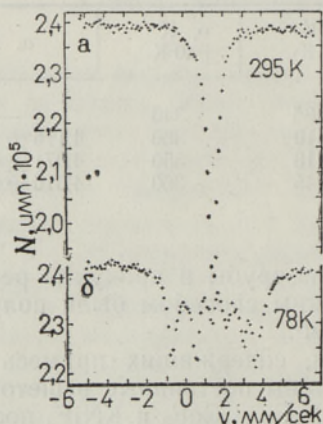


Рис. 1. Мёссбауэровский спектр поглотителя  $\text{KCoF}_3\text{—Fe}^{57}$ , измеренный с источником  $\text{Co}^{57}$  (Cr) при температурах 295 К (а) и 78 К (б).

За исключением  $\text{KNiF}_3$ , найденные нами  $T_N$  близки к приведенным в работе [1], где они определялись по измерениям магнитной восприимчивости (для  $\text{KNiF}_3$   $T_N = 275$  К). Однако полученная в работе [13]  $T_N = 246 \pm 1$  К для  $\text{KNiF}_3$  хорошо согласуется с нашими измерениями.

Важной характеристикой твердого тела является температура Дебая  $\theta$ , которая показывает граничную частоту фононного спектра кристалла. В рамках модели Дебая вероятность эффекта Мёссбауэра  $f$  дается выражением

$$f(T) = \exp \left\{ -\frac{6R}{k\theta} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{\theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}, \quad (1)$$

где  $R$  — энергия отдачи свободного ядра,  $k$  — постоянная Больцмана.

При достаточно высоких температурах (1) упрощается и принимает вид

$$f(T) \simeq \exp \left\{ -\frac{6RT}{k\theta^2} \right\}. \quad (2)$$

Площадь экспериментальной кривой резонансного поглощения  $S$  пропорциональна  $f$ , следовательно, по (2) можно найти  $\theta$ . На рис. 3 показаны зависимости  $\ln S$  кривой поглощения (а) и эмиссионной кри-

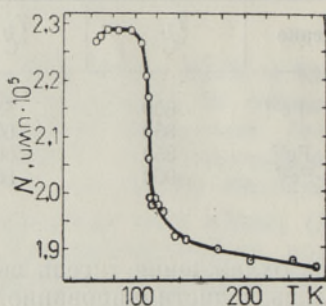


Рис. 2. Температурная зависимость скорости счета  $\gamma$ -квантов, прошедших через поглотитель  $\text{KCoF}_3\text{—Fe}^{57}$ , при фиксированной скорости источника ( $v = +1,50$  мм/сек).

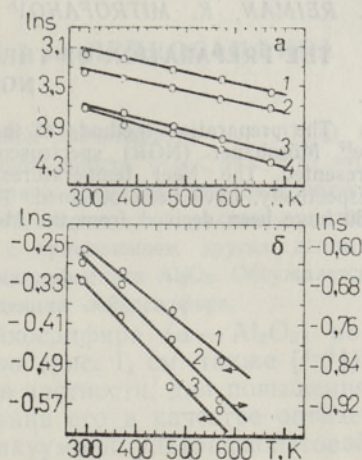
состояние. Определенные таким способом  $T_N$  для рассматриваемых кристаллов приведены в таблице.

вой (б) от температуры. Как видно, экспериментальные точки ложатся близко к линейной зависимости, из которой были найдены  $\theta$ . Температуры Дебая для соответствующих источников и поглотителей оказались близкими. Усредненные значения  $\theta$  приведены в таблице.

Хотя применимость модели Дебая для таких многоатомных решеток может показаться не вполне обоснованной ввиду присутствия наряду с акустическими и оптических колебаний, тем не менее полученные нами данные указывают на удовлетворительное описание (2) экспериментальной зависимости вероятности эффекта Мёссбауэра от температуры. Исходя из результатов работы [14], этот факт можно объяснить, по-видимому, тем, что в случае многоатомных решеток резонансное ядро, как наиболее тяжелое, участвует в основном в акустических колебаниях и поэтому отклонения от модели Дебая невелики.

Рис. 3. Зависимость площади кривой резонансного поглощения (а) и излучения (б) от температуры образцов.

а: 1 —  $KCoF_3-Fe^{57}$ , 2 —  $KFeF_3$ , 3 —  $KNiF_3-Fe^{57}$ , 4 —  $KMnF_3-Fe^{57}$ ; б: 1 —  $KNiF_3-Co^{57}$ , 2 —  $KCo^{57}F_3$ , 3 —  $KMnF_3-Co^{57}$ .



Авторы признательны Е. А. Политовой за помощь при проведении рентгеноструктурного анализа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Orazaki A., Suemune Y., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 671 (1961).
2. Schulman R., Sugano S., Phys. Rev., **130**, 506 (1963).
3. Дружинин В. В., ФТТ, **7**, 3490 (1965).
4. Fuchikami N., J. Phys. Soc. Japan, **28**, 871 (1970).
5. Hirakawa K., Hirakawa K., Hashimoto T., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 2063 (1960).
6. Hashimoto T., J. Phys. Soc. Japan, **18**, 1140 (1963).
7. Беляева А. И., Еременко В. В., Безносиков Б. В., ЖЭТФ, **58**, 800 (1970).
8. Minkiewicz V., Nakamura A., Phys. Rev., **143**, 356 (1966).
9. Безносиков Б. В., Безносикова Н. В., Кристаллография, **13**, 188 (1968).
10. Винник М. А., Селезнева Л. Н., Кристаллография, **14**, 1068 (1969).
11. Митрофанов К. П., Плотникова М. В., Рохлов Н. И., ПТЭ, № 2, 75 (1970).
12. Рейман С., Реало Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **21**, 41 (1972).
13. Nouet J., Zarembowitch A., Pisarev R. V., Ferre J., Lecomte M., Appl. Phys. Lett., **21**, 161 (1972).
14. Каган Ю. М., Маслов В. А., ЖЭТФ, **41**, 1296 (1961).

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР  
НИИ ядерной физики

Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
23/XII 1974



S. REIMAN, K. MITROFANOV

### $KMeF_3$ (Me = Mn, Fe, Co, Ni) KRISTALLIDE SÜNTEES GAMMARESONANTS- SPEKTROSKOOPILISEKS UURIMISEKS

Kirjeldatakse  $KMnF_3$ ,  $KFeF_3$ ,  $KCoF_3$  ja  $KNiF_3$  kristallide sünteesi meetodikat ning esitatakse Mössbaueri efekti rakendamisel põhinevate spektroskoopiliste uurimuste tulemused isotoobi  $Fe^{57}$  korral. On määratud nende kristallide Néeli temperatuurid (vastavalt 86, 110, 118 ja 245 K) ja efektiivsed Debye' temperatuurid, mille väärtused asuvad vahemikus 340—360 K.

S. REIMAN, K. MITROFANOV

### THE PREPARATION OF THE $KMeF_3$ (Me = Mn, Fe, Co, Ni) CRYSTALS FOR NGR-INVESTIGATIONS

The preparation methods of the  $KMnF_3$ ,  $KFeF_3$ ,  $KCoF_3$  and  $KNiF_3$  crystals for the  $Fe^{57}$  Mössbauer (NGR) spectroscopic investigations are described, and some results presented. The Néel temperatures of these crystals  $T_N = 86, 110, 118$  and  $245$  K, respectively, have been obtained. The corresponding Debye temperature values of 340—360 have been derived from the Mössbauer effect temperature dependences.

