

Bi-YIG 的穆斯堡尔谱研究

凌启芬 徐孝贞 刘朝信

(中国科学院物理研究所)

1982 年 3 月 8 日收到

提 要

本文对 $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ 石榴石型铁氧体 ($x = 0, 0.06, 0.15, 0.32, 0.57, 0.85, 1.00$) 的穆斯堡尔谱进行了讨论. 对此材料的居里温度随其 Bi 含量 x 的增加而升高的机理提出了初步看法.

一、引 言

三价的抗磁性离子 Bi^{3+} 部分地替代 $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) 中的三价 Y^{3+} 离子, 形成化学式为 $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ (Bi-YIG) 的优质磁光材料. 已知 Bi^{3+} 离子只能进入有八个配位数的十二面体中心, 而 Fe^{3+} 离子则占据四面体和八面体中心^[1-4]. Bi-YIG 材料的磁光法拉第旋转角和克尔旋转角随材料中 Bi 含量 x 的增加而加大^[5,6]; 其居里温度也随材料中 Bi 含量 x 的增加而升高^[7]. 导致上述特性的机理至今尚未得到较为完善和一致的解释. 我们试图通过研究 Bi-YIG 材料的穆斯堡尔谱, 以求得到有关 Bi^{3+} 代入 YIG 后引起上述物性的机理信息.

用穆斯堡尔谱研究 Bi 替代的 YIG 材料, 目前尚未见到有关文献报道. 我们测量了 $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ 的 $x = 0, 0.06, 0.15, 0.32, 0.57, 0.85, 1.00$ 七种材料的室温穆斯堡尔谱和 $x = 0, 0.32, 0.57, 1.00$ 四种材料在居里温度以上的顺磁谱. 对 Bi 代入 YIG 后, 引起材料居里温度升高的机理提出了初步看法.

二、样品制备和实验方法

$Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ 材料的 $x = 0, 0.06, 0.15, 0.32, 0.57, 0.85, 1.00$ 七种样品是用助熔剂缓冷自发成核法, 在 50 c. c. 铂坩埚内生长出的块状单晶体, 有关 Bi-YIG 材料的晶体生长参见文献[8].

Bi-YIG 材料的穆斯堡尔谱测量是用电磁驱动的等加速 AME-50 型穆斯堡尔谱仪进行的. 放射源 ^{57}Co (Rh 衬底) 强度为 50mCi, 吸收体 Bi-YIG 做成粉末状样品. 高温顺磁谱的测量温度均比各样品的居里点高 30°C, 温度控制的不稳定度 $\leq 1^\circ C$, 用厚 25 μm 的 $\alpha-Fe$ 标准谱定标速度.

三、结果和讨论

图 1 给出了 $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ ($x = 0, 0.06, 0.15, 0.32, 0.57, 0.85, 1.00$) 的室温穆斯堡尔谱. 根据 YIG 的穆斯堡尔谱, 谱线由两组六线谱迭加而成, 外边的一组是 a 位八面体谱 (a 位谱线), 里边的一组是 d 位四面体谱^[9] (d 位谱线). 从图 1 可以看出 a, d 位谱线强度随样品中 Bi 含量 x 的增加而减小; a 位谱线宽度几乎不变, 而 d 位谱线宽度则随样品中 Bi 含量 x 的增加而增加.

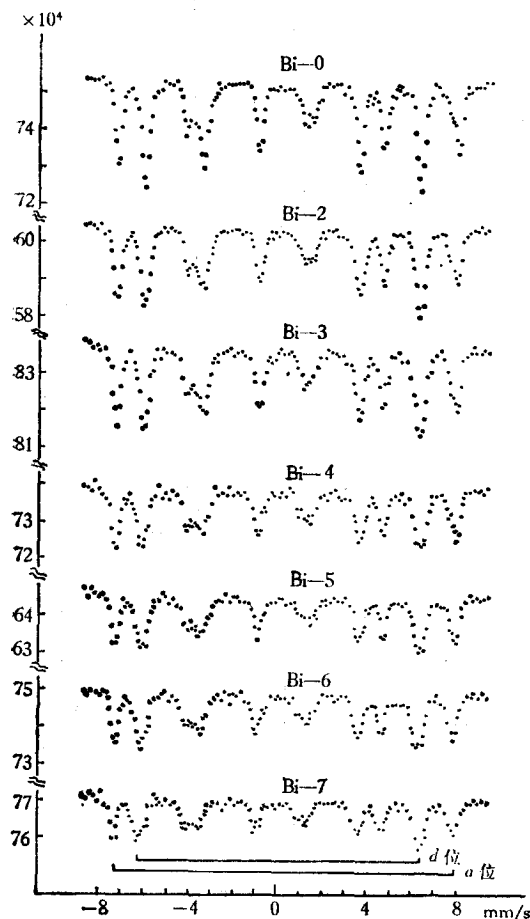


图 1

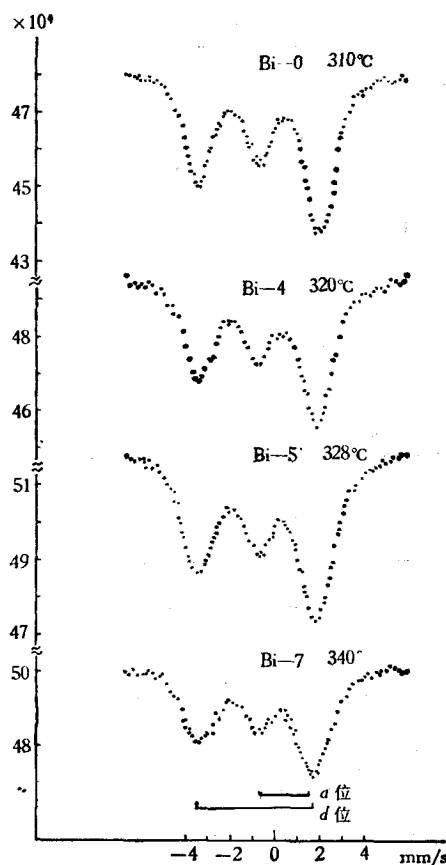


图 2

图 2 给出了 $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ ($x = 0, 0.32, 0.57, 1.00$) 的高温顺磁谱. 各个样品的测量温度都分别高于居里温度 30°C . 对每个样品的 a 位和 d 位的两组谱线利用计算机进行了最小二乘法拟合. 室温和高温的穆斯堡尔谱拟合结果分别列于表 1 和表 2. 从图 1 和表 1 可以看出, a 位谱线宽度几乎不变, 而 d 位谱线宽度却随样品中 Bi 含量 x 的增加而逐渐增加; a 位和 d 位谱线强度都随样品中 Bi 含量 x 的增加而逐渐减小; a 位和 d 位谱线所包围的面积也随样品中 Bi 含量 x 的增加而减小. 从表 1 还可看出, 各种不同 Bi

含量 x 的样品其 a 位谱线与 d 位谱线所包围的面积比几乎不变, 与纯 YIG 的 a, d 两晶位谱线所包围的面积比 $3/2$ 几乎相同. 由于 a, d 位谱线强度随样品中 Bi 含量 x 增加而减小的幅度比 d 位谱线宽度增加的幅度大, 所以 a, d 两晶位谱线所包围的面积是逐渐减小的. 此外, 样品的化学成分分析结果表明, 样品各种成分的化学配比与样品制备时的设计值相一致, 即各种不同 Bi 含量 x 的样品其 Fe 原子含量不变. 在测量穆斯堡尔谱时, 各

表 1

样品编号	Bi-0	Bi-2	Bi-3	Bi-4	Bi-5	Bi-6	Bi-7
样品成分	$x = 0$	$x = 0.06$	$x = 0.15$	$x = 0.32$	$x = 0.57$	$x = 0.85$	$x = 1.00$
a 位谱线	$\delta(\text{mm/sec})$	0.27	0.26	0.26	0.26	0.27	0.26
	$\Delta E(\text{mm/sec})$	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.19
	$SQ(\text{mm/sec})$	0.07	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
	$H_i(\text{kOe})$	493	494	494	494	494	494
	谱线面积 Aa	16	14	15	12	11	8.8
d 位谱线	$\delta(\text{mm/sec})$	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06
	$\Delta E(\text{mm/sec})$	0.20	0.22	0.25	0.28	0.29	0.31
	$SQ(\text{mm/sec})$	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
	$H_i(\text{kOe})$	399	401	401	404	405	408
	谱线面积 Ad	24	21	23	18.4	17	13.6
谱线面积比 Ad/Aa		1.50	1.51	1.52	1.50	1.52	1.55

表 2

样 品 编 号	Bi-0	Bi-4	Bi-5	Bi-6
样 品 成 分	$x = 0$	$x = 0.32$	$x = 0.57$	$x = 1.00$
电四极劈裂 $SQ(\text{mm/sec})$	d 位	0.98	0.91	0.89
	a 位	0.43	0.45	0.44

种不同成分的吸收体都按每单位面积含 Fe 量相同计量. 根据谱线面积与穆斯堡尔谱参数的关系: $A \propto f \cdot N$ (A 为谱线面积, f 为无反冲系数, N 为 Fe 原子含量), 我们认为谱线面积的减小是反映了两晶位无反冲系数 f 的减小. 这是由于 Bi^{3+} 离子部分替代 Y^{3+} 离子引起样品中穆斯堡尔核环境的变化, 可能导致原子间的结合力变化, 使样品的硬度变小, 这可从我们制备 Bi-YIG 小球样品时, Bi 含量大的样品较松软, 易磨抛得到定性的证明. Bi^{3+} 离子替代 Y^{3+} 离子后, 样品的晶格常数变大, 如纯 YIG 的晶格常数为 $12.376 \text{ \AA}$, 而 $x = 0.32$ 和 0.57 的样品其晶格常数分别为 $12.390 \text{ \AA}$ 和 $12.420 \text{ \AA}$. 由此可见, 晶格常数的变化与无反冲系数的变化也是有联系的.

从样品单位质量的比饱和磁化强度和温度关系的测量中得到 Bi-YIG 材料的居里温度随样品中 Bi^{3+} 含量 x 增加而增大的关系, 如图 3 所示.

众所周知, 铁氧体材料中居里温度的增高是由超交换相互作用的增强引起的. 在

$Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ 样品中, Bi^{3+} 离子部分替代十二面体晶位的 Y^{3+} 离子, 是属于非磁性离子之间的替代, 对 $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ 之间的超交换作用应是没有直接贡献的, 但实验结果表明, 四面体晶位 (d 位) 的内场随样品中 Bi 含量 x 的增加而增加; 而其电四极劈裂则随 x 的增加有所减小, 这说明了 $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ 之间的超交换相互作用已发生了变化. 我们认为四面体晶位内场的增加与四面体的 Fe^{3+} 离子和 O^{2-} 离子之间的 $d-p$ 波函数重叠部分加大有联系, 使超交换相互作用 J_{ad} 增强, 从而导致样品居里温度的升高. 我们所获得的四面体晶位内场的渐次增加由 Geller^[10] 的四面体的 (Fe)—O 键长减小可以得到印证. 从我们的实验结果可看出, 用抗磁性离子 Bi^{3+} 替代 YIG 晶体中十二面体的 Y^{3+} 离子, 对四面体晶位的 Fe^{3+} 离子周围环境有明显影响, 从而间接地然而明显地影响了 YIG 晶体的性能. Bi^{3+} 离子替代后对四面体晶位 Fe^{3+} 离子周围环境的影响, 有待今后中子衍射实验的进一步验证.

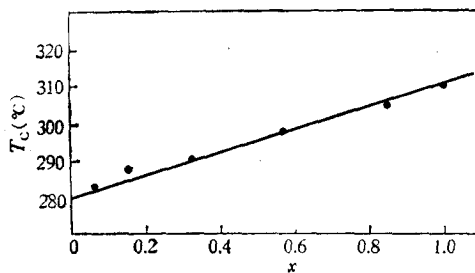


图 3

李国棟同志多次参加了本工作的讨论并提出了宝贵意见, 在此深表感谢.

参 考 文 献

- [1] C. F. Buhrer, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 4500.
- [2] A. Akselrad, AIP Conference Proceedings, MMM-1971, 249.
- [3] D. E. Lacklison, *etc.*, *IEEE Tran. on Mag.*, **MAG-9**(1973), 457.
- [4] S. Witerak, D. E. Lacklison, *Phys. Rev. Lett.*, **28**(1972), 740.
- [5] G. B. Scott, *etc.*, *IEEE Tran. on Mag.*, **MAG-12**(1976), 296.
- [6] 王焕元、张鹏翔、张绪信、徐孝贞, 物理学报, **36**(1981), 1554.
- [7] S. Geller, *etc.*, *Appl. Phys. Lett.*, **3**(1963), 21.
- [8] 徐孝贞、贾惟义、刘朝信, 物理学报, **29**(1980), 1558.
- [9] R. Banminges, *etc.*, *Phys. Rev.*, **122**(1961), 713.
- [10] S. Geller, *etc.*, AIP Conference Proceedings, 24 MMM-1974, 372.

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY FOR Bi-YIG MONOCRYSTALS

LING QI-FEN XU XIAO-ZHEN LIU CHAO-XIN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Mössbauer spectroscopy for $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ monocrystals have been studied and a preliminary consideration on increase of the Curie temperature of the materials along with its bismuth content x is presented.