

研究简报

铋钙钒石榴石型铁氧体 穆斯堡尔效应的研究*

李 国 栋 徐 英 庭

(中国科学院物理研究所) (中国科学院高能物理研究所)

穆斯堡尔效应^[1]是指固体中无反冲的核 γ 射线的共振吸收。利用这一效应可以研究固态物质的微观结构,例如磁超精细相互作用、电四极相互作用和同质异能移位等,以及微观结构与宏观性能的关系。通过这项研究,可以获得有关固体的晶体结构、电子构型、磁性和晶场等的认识。因此,在固体物理、磁学、材料科学以及化学、地球科学、生物学和工农业生产中,这一效应都越来越获得较为广泛的应用^[2]。

研究铁氧体的穆斯堡尔效应及其在不同条件下的变化规律,可以了解离子在不同晶位中的分布、磁性离子的化学环境(如对称性和晶场等)、Fe 离子和其他离子的价态、磁超精细作用场、次点阵磁性和磁结构等情况,有助于认识磁性材料的宏观性能与微观结构的关系。这对于改进现有的和探索新的磁性材料,弄清材料磁性和其他性能的物理机制的客观规律,从而利用这些规律为工农业生产服务,都具有重要的意义。

铋钙钒石榴石型铁氧体(以下简称 BCVIG)是从钇石榴石型铁氧体(以下简称 YIG)利用离子代换得到的不含稀土离子的微波铁氧体材料^[3]。由于这种材料的饱和磁矩较低,铁磁共振线宽较窄,居里点较一般非磁性离子代换的高,故适宜于在微波低频段应用,而且其居里点较高的物理机制问题也受到注意。石榴石型铁氧体中的阳离子分布在三种晶位:由 8 个 O 离子构成的 12 面体晶位(简称 c 晶位);由 6 个 O 离子构成的 8 面体晶位(a 晶位)和由 4 个 O 离子构成的 4 面体晶位(d 晶位)。Fe 离子分布在 a 和 d 晶位,稀土和 Bi^{3+} , Ca^{2+} 离子分布在 c 晶位。由于离子在不同晶位中的化学环境不同,其穆斯堡尔谱也就不同,从而使石榴石型铁氧体的全穆斯堡尔谱变得更为复杂。而离子所处晶位对磁性有较大的影响。

本文的目的是希望通过对 BCVIG 和 YIG 的穆斯堡尔效应的测量、分析和比较研究,探讨离子代换的问题。

一、实验装置和测量方法

本工作中采用的实验装置为电磁推动的等加速度穆斯堡尔谱仪。图 1 为它的原理示意图。这套装置主要由放射源、吸收体、探测器、多道脉冲分析器、准直器和推动装置等组成。所用的放射源为含有 ^{57}Co 的不锈钢,强度约 5 毫居里。吸收体为待测样品。准直孔

* 1975 年 11 月 4 日收到。

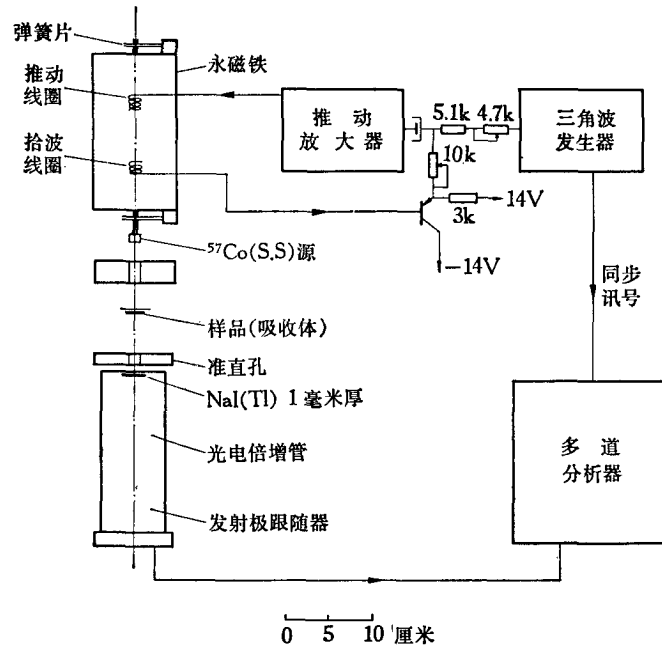


图1 等加速度穆斯堡尔效应实验装置

的直径为 1.5 厘米，它与放射源的距离为 8 厘米。推动装置采用电磁换能器，它实际上是一个类似于面对面的双扬声器（有推动线圈和拾波线圈），以等加速度方式运动，相当于在一定范围内进行速度（能量）扫描。探测器为厚约 1 毫米的 NaI(Tl) 晶体的 γ 射线闪烁探头，其光讯号经光电倍增器转换为电脉冲后，再经发射极跟随器输入到多道脉冲分析器中。多道分析器采用多定标器工作方式。由三角波发生器输出与三角波同步的脉冲，作为多定标器工作的起始讯号，使放射源运动与多定标器工作上同步。这样，随着放射源的不同运动速度，经过甄别筛选出相应能量的 γ 射线脉冲讯号，便记录在多道分析器的存储器中相应的不同道址。本实验中速度扫描范围采用 266 道，道宽为 500 微秒。三角波频率漂移在 8 小时内约为 0.1%。

待测的铁氧体样品是这样制备的：先将材料研磨成细粉，放入万能胶的香蕉水稀溶液中；再将混合液浆均匀地涂到滤纸上的一定范围内（直径约 1.8 厘米）；干后即可装到样品架上作为吸收体使用。所需样品的重量视样品中含 Fe 量多少而定，一般约 20—50 毫克/厘米²。纯 Fe 样品采用厚为 12.5 微米的薄箔片。

放射源速度的定标和速度零点的确定，需要采用一定参数已知的典型样品的穆斯堡尔谱。本工作是采用纯 Fe 和 α -Fe₂O₃ 的谱来作速度定标，采用 α -Fe₂O₃ 的谱的速度-道数关系曲线来确定速度的零点。

二、实验结果和分析

本工作中穆斯堡尔谱的测量都是在室温下进行的。每个样品的测量（计数）时间一般约 5—18 小时。图 2 和图 3 分别为纯 Fe 和 α -Fe₂O₃ 样品的穆斯堡尔谱。图中仅描出三角

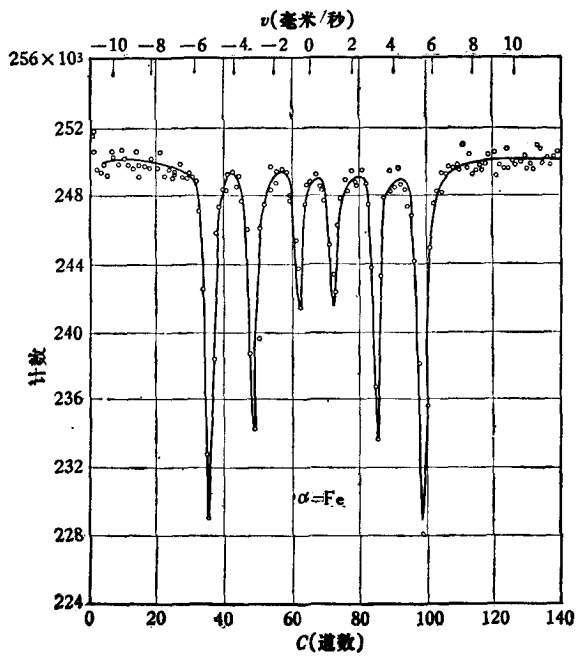
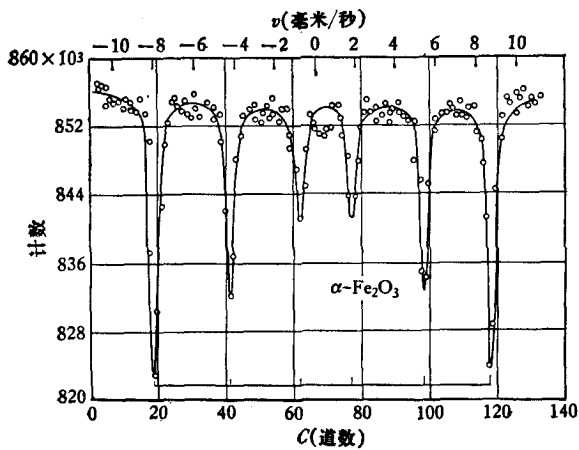
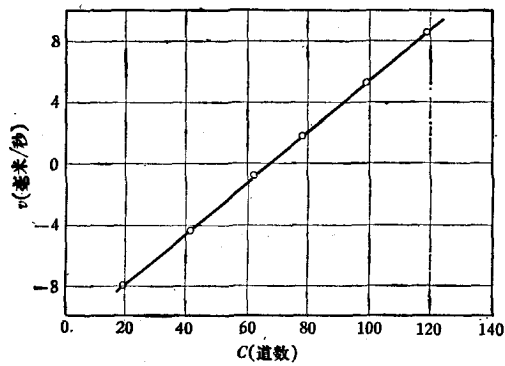


图 2 纯 Fe 的穆斯堡尔谱

图 3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的穆斯堡尔谱图 4 由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的穆斯堡尔谱确定电磁推动扫描的零点

波上升支扫描得到的穆斯堡尔谱，三角波上升支和下降支扫描得到的两支谱线是互为镜像对称的，这样有助于判断谱线的重复性和出现的偶然误差。测量纯 Fe 谱线是为了速度的定标。根据纯 Fe 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 谱中几对谱线间距的道数和已知的速度数据^[4, 5]，可以算出相应于每道的平均速度 $v_{\text{道}} = 0.168$ 毫米/(秒·道)。再根据 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (相对不锈钢源) 的速度-道数关系曲线(图 4)，可以确定 $v = 0$ 的位置。 $v = 0$ 的道数(速度零点)恰是上升支的中点。

YIG($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) 和 BCVIG($\text{Bi}_{3-2x}\text{Ca}_{2x}\text{Fe}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$, $x \approx 1.3$) 粉末样品的穆斯堡尔谱分别示于图 5 和图 6 中。由图 5 可以看出：YIG 的外侧 4 条谱线(即线 1, 2, 5, 6)又各分

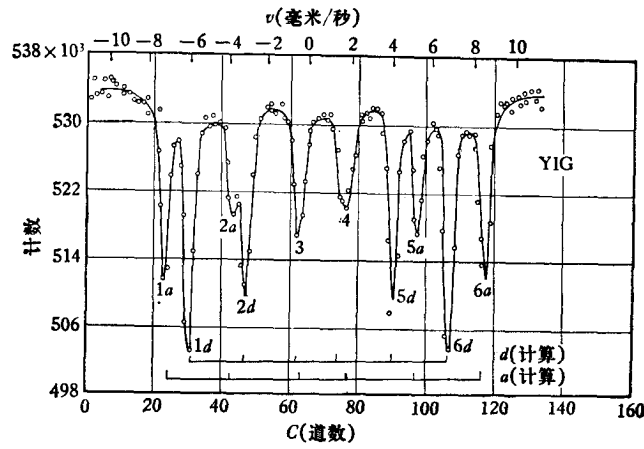


图 5 YIG($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) 的穆斯堡尔谱(下面为计算的谱线位置)

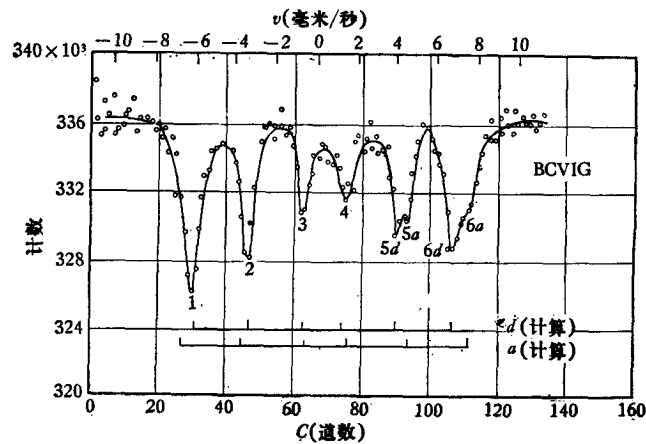


图 6 BCVIG($\text{Bi}_{3-2x}\text{Ca}_{2x}\text{Fe}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$, $x \approx 1.3$) 的穆斯堡尔谱(下面为计算的谱线位置)

裂为 2 条(即 a 和 d) 这是由于 8 面体晶位(a 晶位)和 4 面体晶位(d 晶位)中 ^{57}Fe 离子受到的磁超精细场 $H_n(a)$ 和 $H_n(d)$ 不同的缘故,中间两条线由于裂距小而未分开。又由于 a, d 晶位同质异能移位不同的影响,线 $6a$ 与 $6d$ 间及线 $5a$ 与 $5d$ 间的裂距分别大于线 $1a$ 与 $1d$ 间及线 $2a$ 与 $2d$ 间的裂距。由谱线求得的能谱参数与文献值符合^[6],根据能谱参数算出的全部谱线位置(图 5 下)也与实验一致。

由 YIG 经过离子代换后的 BCVIG 的穆斯堡尔谱(图 6), 同 YIG 的谱相比较, 变化是较为显著的. 首先是 BCVIG 的 (a), (d) 两种晶位引起的谱线分裂显著减小, 甚至重叠起来(如线 1, 2 和 6); 其次是 BCVIG 的 (a), (d) 两种晶位的谱线强度变得更为接近(如线 5). 值得注意的是: BCVIG 的 (d) 晶位的谱线位置同 YIG 的一样, 没有移动; 而 (a) 晶位的谱线却向零点靠近. 这表明 $H_n(d)$ 相对于 YIG 没有变化, 而 $H_n(a)$ 却减小了. 再比较由谱线求得的能谱参数(表 1), 可以看到一些有意思的特点: BCVIG 的 (d) 晶位的能

表 1 YIG 和 BCVIG 的核能谱参数比较(室温)

	YIG		BCVIG	
	(a) 晶位	(d) 晶位	(a) 晶位	(d) 晶位
g_0 (毫米/秒)	5.53	4.60	5.18	4.54
g_1 (毫米/秒)	3.28	2.65	3.07	2.69
e (毫米/秒)	0	-0.04	-0.04	0
ΔE (毫米/秒)	0.59	0.37	0.46	0.38
H_n (10^5 奥)	4.75	3.88	4.40	3.89

注: g_0 和 g_1 分别为基态和激发态的核塞曼能级分裂参数, e 为电四极相互作用能量参数, ΔE 为同质异能移位.

谱参数基本没有变化 (e 的变化小于实验误差), 而 (a) 晶位的能谱参数却都比 YIG 减小. 这些特点可以用 V^{5+} 离子只进入 (d) 晶位来解释: BCVIG 的 (d) 晶位中有两种离子 Fe^{3+} 和 V^{5+} , 呈现分布和磁性上的不均匀; 而 (a) 晶位中仍只有一种 Fe^{3+} 离子, 故在分布和磁性上仍是均匀的. 再考虑 (a), (d) 晶位的阳离子近邻晶位情况^[7]: (a) 晶位的近邻有 6 个 (d) 晶位, 8 个 (a) 晶位和 6 个 (c) 晶位, 影响最大的最近邻为 (d) 晶位; 而 (d) 晶位的近邻则有 4 个 (a) 晶位, 4 个 (d) 晶位和 6 个 (c) 晶位, 影响最大的最近邻为 (a) 晶位. 于是, (a) 晶位的 Fe^{3+} 离子数虽无变化, 但它的最近邻 (d) 晶位却是 Fe^{3+} 离子数减少和不均匀性增大, 因而 (a) 晶位受到的磁超精细场 $H_n(a)$ 减小, 并由于不均匀致宽效应而使谱线变宽, 再加上同质异能移位的减小都引起 (a) 晶位谱线向内移动、谱线重叠和强度变化; 而 (d) 晶位的 Fe 离子数虽减少, 但它的最近邻 (a) 晶位上的 Fe 离子数和均匀性都无变化, 因而 (d) 晶位谱线仅有强度上的减小, 而无位置和宽度上的变化. 这些都与实验和计算结果相当符合.

三、结 论

从 BCVIG 和 YIG 的穆斯堡尔谱的分析和比较, 可以证实 V^{5+} 离子进入 4 面体晶位 (d 晶位) 这一论断. 它是同所测得的穆斯堡尔谱和计算得到的能谱参数相当符合的.

采用纯 Fe 和 $\alpha-Fe_2O_3$ 的穆斯堡尔谱对速度进行定标, 再利用 $\alpha-Fe_2O_3$ 的速度-道数关系曲线确定速度零点后, 计算得到的能谱位置与实验符合.

参 考 文 献

- [1] R. L. Mössbauer, *Z. Phys.*, 151 (1958), 124.

- [2] V. G. Bhide, Mössbauer Effect and its Applications, 1973.
[3] 李荫远、李国栋, 铁氧体物理学 (科学出版社), 1962.
[4] A. H. Jr. Muir, K. J. Aude, M. M. Coogan, (Eds) Mössbauer Effect Data Index, 1958—1965, 1966.
[5] O. C. Kistner, A. W. Sunyar, *Phys. Rev. Letters*, 4 (1960), 412.
[6] R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov and S. Ofers, *Phys. Rev.*, 122 (1961), 743.
[7] F. F. Y. Wang, *Treatise on Materials Science and Technology* (Ed. by Herman H.), 1973, p. 279.

STUDY OF THE MÖSSBAUER EFFECT OF A BISMUTH CALCIUM VANADIUM IRON GARNET

LI GUO-DONG

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

XU YING-TING

(*Institute of High Energy Physics,
Academia Sinica*)

启 事

本期“阶级斗争, 科学实验与自然科学刊物”一文暂撤。

《物理学报》编辑部