

УДК 680.181

Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, О.В. Копаєв
Модель твердого розчину магній-цинкових феритів

*Прикарпатський університет ім. В. Стефаника,
76025 м. Івано-Франківськ, вул.Шевченка,57*

В роботі представлені методика і результати рентгеноструктурного дослідження ступені оберненості шпінелі і валентного стану іонів заліза в магній-цинковому фериті. Зміни валентного стану підтверджені рентгеноструктурними дослідженнями.

Ключові слова: магній-цинковий ферит, шпінель, катіонний розподіл, К-край поглинання.

Стаття поступила до редакції 17.12.2000; прийнята до друку 13.01.2001

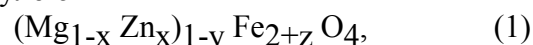
I. Вступ

Магній-цинкові ферити є досить складними у вивченні їх кристалічно-іонної структури, оскільки в них відсутня чітка диференціація матричних катіонів Mg, Zn і Fe за координаційним оточенням, а отже, і за типом пустот, які вони займають у шпінельній структурі, а також присутністю катіонів із змінною ефективною валентністю. При дослідженні іонної структури таких феритів до недавнього часу [1] не бралася до уваги наявність у їх складі певної долі іонів заліза із ефективною валентністю +2, що веде до зменшення магнітного моменту катіона на один магнетон Бора і зміни макроскопічних магнітних характеристик [2]. Зміна ефективною валентності обумовлена відновленням іонів Fe³⁺ з утворенням іонів Fe²⁺, що визначається конфігурацією зовнішньої електронної оболонки з 3d⁵ до 3d⁶. Катіони Fe²⁺ завдяки такій електронній будові валентних орбіталей мають сильно виражену енергетичну перевагу до координаційного числа 6 [3], що сприяє їх дислокації в октавузлах шпінелі. Таким чином, при зміні ефективною валентності іонів заліза змінюватиметься ступінь

оберненості шпінелі ϵ , яка визначається вмістом іонів Fe³⁺ у тетравузлах шпінелі.

II. Методика експерименту

У даній роботі досліджувалась іонна структура магній-цинкових феритів складу, близького до промислового, із загальною формулою



де $y=0,048; 0,053$; $z=2/3$; $x=0,44\dots 0,50$, синтезованих за традиційною керамічною технологією [4].

Рентгеноструктурні дослідження виконані на рентгенівському спектрометрі ДРОН-3 з використанням FeK α -випромінювання.

Розподіл катіонів за підгратками шпінельної структури визначався за даними рентгеноструктурного аналізу, шляхом порівняння експериментальних і обчислених значень структурних складових F_{hkl} амплітуд ліній кривих дифракційного відбивання від різних кристалографічних площин. Такий метод дає цілий ряд переваг [5], що зводяться до можливості вибору ліній, структурні амплітуди яких сильно

залежать від катіонного розподілу і мало – від кисневого параметру, причому інтегральні інтенсивності S_{hkl} цих ліній визначаються атомними факторами розсіювання f_i іонів, які належать тільки до однієї із підґраток шпінельної структури. Оскільки фактор розсіювання у дифрактометрії плоских зразків не залежить від кута дифракції Θ [6], то для спрощення розрахунків, без втрат у точності, вибирався еталонний рефлекс (440) з незалежною від катіонного розподілу інтегральною інтенсивністю S_{440} , по відношенню до якого розглядалися залежні від катіонного розподілу інтегральні інтенсивності S_{220} та S_{222} .

За експериментальним значенням

відношень структурних амплітуд $\frac{F_{220}}{F_{440}}$ та

$\frac{F_{222}}{F_{440}}$ знаходимо ступінь оберненості ε з

кожного рівняння типу

$$\left(\frac{F_{hkl}}{F_{h_1k_1l_1}} \right)_{\text{exp}} = \left(\frac{F_{hkl}}{F_{h_1k_1l_1}} \right)_{\text{teor}} \quad (2)$$

Експериментальне значення визначається як:

$$\left(\frac{F_{hkl}}{F_{h_1k_1l_1}} \right)_{\text{exp}} = D \sqrt{\frac{S_{hkl}}{S_{h_1k_1l_1}}}, \quad (3)$$

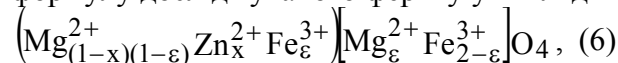
де

$$D = e^B \left[\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)_{hkl}^2 - \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)_{h_1k_1l_1}^2 \right] \times \sqrt{\frac{P_{h_1k_1l_1} \left(\frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cos \Theta} \right)_{h_1k_1l_1}}{P_{hkl} \left(\frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cos \Theta} \right)_{hkl}}}, \quad (4)$$

P_{hkl} – фактор повторюваності; B – температурний фактор, ($B=0.46$ [5]) λ – довжина хвилі характеристичного випромінювання. У структурні амплітуди F_{hkl} вносять вклад катіони А- і В- позицій та аніони кисню, тобто

$$F_{hkl} = f_t c_t + f_{ok} c_{ok} + f_o c_o, \quad (5)$$

де c_t , c_{ok} , c_o – значення відповідних тригонометричних функцій [6], f_t , f_{ok} , f_o – атомні фактори розсіювання тетраедричної, октаедричної та кисневої підґраток відповідно. Якщо записати структурну формулу досліджуваного фериту у вигляді



то

$$f_t = (1-x)(1-\varepsilon) f_{Mg^{2+}} + x f_{Zn^{2+}} + \varepsilon f_{Fe^{3+}}; \quad (7)$$

$$f_{ok} = \varepsilon f_{Mg^{2+}} + (2-\varepsilon) f_{Fe^{3+}};$$

$$f_o = 4 f_o^{2-}.$$

У табличні величини атомних факторів розсіювання [6] вносились поправки на

аномальну дисперсію. Вихідні дані для обчислення ступеня оберненості шпінелей приведені у табл.1.

Отримані значення ε усереднювали за формулами

$$\varepsilon_{\text{сер}} = \frac{\sum \varepsilon_i k_i}{\sum k_i}, \quad (8)$$

де $k_i = m_i S_i S_i^*$, S_i , S_i^* – інтегральні інтенсивності рентгенівських рефлексів, із співвідношення яких визначали ε ;

$$m_i = \left(\frac{F_i}{F_i^*} \right)_{\text{max}} - \left(\frac{F_i}{F_i^*} \right). \quad (9)$$

Параметр ґратки однофазної шпінелі магній-цинкового фериту (табл. 2) визначався із співвідношення Вульфа-Брегга для дифракційних ліній (400), (440), (800) з наступною інтерполяцією функції $a=\varphi(\Theta)$ до кута $\Theta=90^\circ$. Абсолютна похибка параметра ґратки становила $\pm 0.0005 \text{ \AA}$.

Таблиця 1.

Параметри рентгенівських ліній дифракційного відбивання та атомні фактори розсіювання іонів у зразках $(Mg_{1-x}Zn_x)_{1-y}Fe_{2+z}O_4$.

Формульні параметри x y z	Реф-лекс (hkl)	S_{hkl}	Θ°	f_{Zn}^{2+}	F_{Mg}^{2+}	f_{Fe}^{3+}	f_o^{2-}
0.44 0.053 0.035	220)	0.927	18.937	21.90	7.41	18.14	5.54
	222)	0.075	23.476	20.60	6.97	17.14	5.09
	440)	1	40.613	16.34	5.84	13.45	9.61
0.44 0 0	220)	0.997	18.964	21.91	7.41	18.14	5.44
	222)	0.089	23.467	20.63	6.97	17.14	4.11
	440)	1	40.596	16.34	5.84	16.45	9.61
0.44 -0.048 -0.032	220)	0.870	18.960	22.03	7.41	18.14	5.44
	222)	0.054	23.481	20.60	6.97	17.12	5.09
	440)	1	40.595	16.34	5.84	13.45	9.61
0.50 0,053 0.035	(220)	0.991	18.962	21.90	7.41	18.14	5.44
	(222)	0.095	23.448	20.62	7.01	17.20	5.11
	(440)	1	40.596	16.34	5.84	13.45	9.61
0.50 0 0	(220)	0.900	18.957	21.91	7.41	18.14	5.44
	(222)	0.088	23.434	20.63	6.97	17.14	5.11
	(440)	1	40.606	16.28	5.84	13.48	9.60
0.50 -0.048 -0.032	(220)	0.976	18.944	21.90	7.41	18.14	5.44
	(222)	0.079	23.447	20.62	7.01	17.20	5.11
	(440)	1	40.562	16.34	5.84	13.45	9.61

Розглянемо досліджуваний ферит з точки зору теорії твердих розчинів. Згідно [7], дану систему однозначно можна представити як твердий розчин ізоструктурних шпінельних компонент. Лінійна залежність параметра ґратки а твердого розчину від параметрів ґраток a_i компонент визначається співвідношенням Вегарда [9], аналітична форма якого має вигляд

$$a = \sum_i a_i k_i, \quad (10)$$

де k_i – концентрація i -ї компоненти; $\sum k_i = 1$. Відхилення від співвідношення (10) часто трактується як наслідок

дефектності структури твердого розчину. У роботі [10] створена геометрична модель відхилень від правила Вегарда для кубічної структури, на основі якої автори [11] довели, що лінійно від концентрації компонент твердого розчину залежить не параметр ґратки, а об'єм її елементарної комірки, тобто

$$a^3 = \sum_i k_i a_i^3. \quad (11)$$

Кореляція між теоретичною залежністю $a(x)$ при відповідно розрахованих значеннях ϵ повинна свідчити [11] про адекватність вибору моделі твердого розчину.

Таблиця 2.

Структурні параметри феритів системи $(Mg_{1-x}Zn_x)_{1-y}Fe_{2+z}O_4$.

Зразок→	y=0				Y=-0.048		y=0.053	
	x=0.44	x=0.46	x=0.48	x=0.50	x=0.44	x=0.50	x=0.44	x=0.50
ϵ	0.414	0.396	0.378	0.360	0.425	0.402	0.398	0.320
a_{exp} Å	8.4172	8.4181	8.4190	8.4197	8.4167	8.4203	8.4154	8.4179
k	0.088	0.089	0.094	0.092	0.098	0.103	0.106	0.110
$a(x)$ Å	8.4123	8.4136	8.4148	8.4160	8.4122	8.4149	8.4123	8.4160
$a'(x)$ Å	8.4163	8.4127	8.4180	8.4192	8.4157	8.4184	8.4159	8.4192

При обчисленні теоретичних значень $a(x)$ за формулою (11) застосовувались значення параметрів ґраток a_i компонент, визначені із співвідношення Пуа [12] для величини a параметра кристалічної ґратки та ефективних відстаней катіон-аніон у тетраедричних R_t і октаедричних R_o підґратках оксидної шпінелі:

$$a = 2.0995R_t + (5.8182R_o^2 - 1.4107R_t^2)^{1/2}. \quad (12)$$

Величини R_t і R_o розраховувались у відповідності з методикою розрахунку міжіонних відстаней з урахуванням координації як катіонів, так і аніонів, запропонованою Талановим [13].

При виборі компонент твердого розчину необхідною умовою є можливість реального існування компонент із заданою структурою. Оскільки ряд дослідників [8] доказали неможливість існування цинкової шпінелі змішаного типу у випадку повільного охолодження фериту від температури синтезу, з розгляду можна виключити обернений цинковий ферит і вважати, що твердий розчин утворюють ферити $Mg[Fe_2]O_4$; $Fe[MgFe]O_4$; $Zn[Fe_2]O_4$ та $Fe[ZnFe]O_4$. У дужках записані катіони у октавузлах шпінелі. Процентний вміст вказаних компонент твердого розчину визначається параметрами x , y та ступінню оберненості ϵ , оскільки вклад катіонів Fe^{3+} у тетрапідґратку вносить тільки магнієвий ферит. Коректність обчислених величин a_i підтверджується збігом теоретичного і експериментального значення сталої ґратки

цинкового фериту, реальна структура якого є прямою шпінеллю. Таким чином, для компонент твердого розчину отримано

$$a_{Mg[Fe_2]O_4} = 8.4136 \text{ Å};$$

$$a_{Fe[MgFe]O_4} = 8.3784 \text{ Å};$$

$$a_{[ZnFe_2]O_4} = 8.4137 \text{ Å}.$$

Оскільки вміст катіонів Fe^{2+} впливає на структурні параметри шпінелі, ми припустили наявність таких іонів у досліджуваному твердому розчині, розраховавши із рівняння Пуа за експериментальними значеннями їх вміст k у зразках.

Для створення реальної адекватної моделі твердого розчину магній-цинкового фериту необхідно передбачити [11] існування в розчині ізоструктурної із шпінеллю простої компоненти, яка містить іони двовалентного заліза. Такою компонентою було вибрано магнетит, структурну формулу шпінелі якого можна записати як $Fe^{3+}[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4$. Обчислене значення сталої ґратки магнетиту 8.4482 Å добре узгоджується з експериментом [3].

Для підтвердження характеру зміни ефективної валентності заліза у досліджуваних феритах були отримані рентгенівські К-краї поглинання заліза. Відомо [14,15], що енергетичне положення основного краю поглинання металів у іонних сполуках залежить у першу чергу від валентного стану катіонів у зразках. При підвищенні ступені окислення атомів

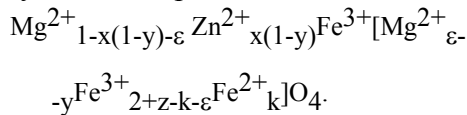
металів спостерігається зміщення К-краю поглинання в область вищих енергій.

Енергетичне положення точок спектра було визначено з точністю до 0.3 еВ відносно енергетичного положення К-краю поглинання заліза в ізоструктурному з досліджуваними зразками магнетиті, що зумовлено наявністю у Fe₃O₄ визначеного зарядового стану катіонів.

III. Результати та їх обговорення

Як видно табл. 2, модель твердого розчину без врахування магнетиту як компоненти не є коректною через значну розбіжність розрахованих і експериментальних значень α .

Збіг результатів експерименту із знайденими за правилом Вегарда значеннями параметра ґратки $a'(x)$ в межах похибки експерименту свідчить про адекватність такої моделі: складна однофазна шпінель магній-цинкового фериту є твердим розчином прямого і оберненого магнієвого фериту, цинкового фериту та магнетиту. Структурна формула досліджуваної шпінелі визначається складом (параметри x, y, z), вмістом k іонів Fe²⁺ та ступінню оберненості ε і має вигляд:



На рис.1 наведено залежність зміщення ΔE енергетичного положення середньої точки основного піку поглинання (відносно Fe₃O₄) від середньої ефективної валентності заліза ω . Спостерігається зростання ΔE при збільшенні ω , а отже, при зменшенні відносного вмісту Fe²⁺ у зразках.

Для стехіометричних у катіонному відношенні складів ($y=0$), величина ΔE незмінна у межах похибки експерименту, що свідчить про незначний вплив співвідношення кількості катіонів Mg²⁺ та Zn²⁺ на енергетичний стан іонів заліза.

Характерною є поведінка величини зміщення адсорбційного К-краю заліза у випадку катіонного заміщення фериту, тобто при $y \neq 0$. При надлишку магнітних

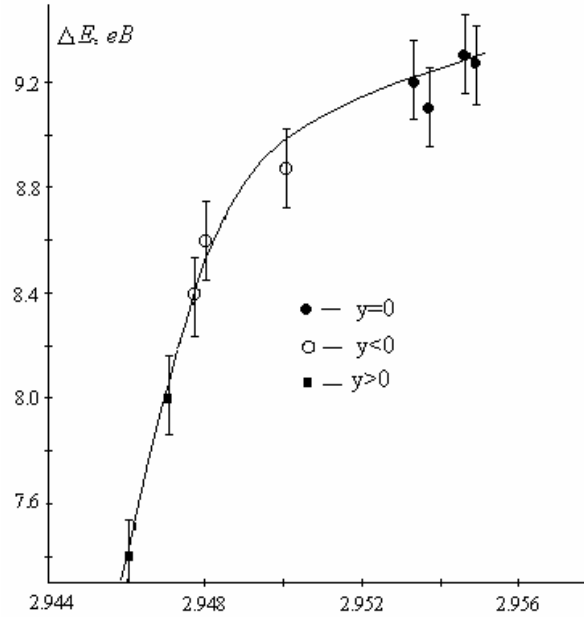
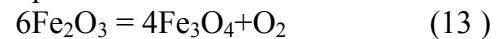


Рис. 1. Залежність зміщення К-краю поглинання Fe від ефективної валентності заліза у зразках магній-цинкового фериту.

катіонів чи їх заміщення на діаманітні ($y>0$, $y<0$ відповідно) ефективна валентність заліза зменшується, про що свідчить і більш низькоенергетичне положення К-краю поглинання, і обчислене значення вмісту іонів Fe²⁺ (табл.2).

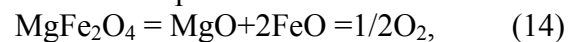
Для катіон-заміщених феритів механізм утворення іонів двовалентного заліза визначається співвідношенням фазового вмісту гематиту та магнієвого фериту, що виникає у фериті в процесі його синтезу.

Так, при надлишковому вмісті заліза (III) при наявності магнієвого фериту [7] рівновага реакції



зміщується вправо, оскільки магнетит, що утворюється при дисоціації гематиту, розчиняючись у фериті, зменшує вільну енергію системи.

Для зразків із нестачею вільного оксиду заліза ($y<0$) початкову дисоціацію фериту можна описати рівнянням



причому константа рівноваги залежить від парціального тиску кисню при синтезі фериту [7] і при спіканні на повітрі рівновага реакції зміщується вліво з утворенням магнієвого фериту, який при

відсутності іонів двовалентного заліза переходить у стабільну нестехіометричну фазу $0,092\text{MgO}\cdot\text{MgFe}_2\text{O}_4$ із локалізацією надлишкових на цією фазою іонів заліза у міжвузлі структури, що приводить і до зростання параметрів ґратки (табл.2) таких феритів у порівнянні із незаміщеними.

Ступінь оберненості при заміщенні корелює із зміною зарядового стану катіонів заліза, оскільки двовалентні іони заліза витісняють із октаедричних вузлів немагнітні іони магнію.

IV. Висновки

Дослідження кристалічно-іонної структури катіон-заміщених магній-цинкових феритів рентгеноструктурним методом показали, що відхилення від катіонної стехіометрії сприяють утворенню в октапідґратці шпінелі іонів Fe^{2+} , що приводить і до зміни структурних параметрів шпінелі. Результати обчислень за створеною моделлю твердого розчину підтверджені даними рентгено-спектрального аналізу.

- [1] Н.В.Пушкарев *Кинетика перераспределения катионов по подрешеткам твердых растворов магний-цинковых ферритов в зависимости от состава и условий термообработки. Автореф. дисс. к.ф.-м.н.* Минск (1987).
- [2] Y. Watanabe, K. Urade, J. Saito Contribution of the Fe^{2+} ion to magnetic anisotropy in ferrites // *Phys.Stat.Solidi*, **V90(2)**, pp. 697-702 (1978).
- [3] С. Крупичка. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов.* – М.: Мир, **1**, 354 с. (1976).
- [4] А.с. №1055278 (СССР). *Магний-цинковый феррит.*/ П.М. Бугай, А.В. Копаев, Т.С.Федосеева.
- [5] *Ферриты и бесконтактные элементы. Сборник.* Под ред.Н.Н.Сироты. – Минск (1976).
- [6] Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.* – М.: Гос. издат. Физико-математической литературы (1961).
- [7] Ю.Д. Третьяков. *Термодинамика ферритов.* Ленинград: Химия, 304 с. (1967).
- [8] Г.И. Журавлев. *Химия и технология ферритов.* – Ленинград: Химия (1970).
- [9] L. Vegard, H. Dale. Untersuchungen uber Mischkristalle und Legierungen.// *Kristallogr.*, **V67**, pp. 148-162 (1928).
- [10] В.С. Урусов. Геометрическая модель отклонений от правила Вегарда. // *Журнал структурной химии*, **33(6)**, сс. 80-92 (1992).
- [11] Г.П. Костинова, Ю.П. Костиков. Применение правила Вегарда при описании твердых растворов // *Неорг. матер.*, **29(8)**, сс. 1136-1137 (1993).
- [12] П. Пуа. Соотношение между расстояниями анион-катион и параметрами решетки // *Химия твердого тела.* – Под ред. Ж.М. Схоме - М.: Металлургия, сс. 49-75 (1972).
- [13] В.М. Таланов. Расчет межионных расстояний в окислах со структурой шпинели // *Кристаллография*, **24(4)**, с.706-711 (1970).
- [14] S. Bajt, S.R. Satton, J.S. Delaney. Microanalysis of iron oxidation states in earth and planetary materials // *Physica B. Condensed mater*, **208-209**, pp. 243-244 (1995).
- [15] M. Husain, A. Batra. Effect of chemical combination of X-ray absorption edges of ternary compounds // *Physica B. Condensed matter*, **160**, pp. 125-128 (1989).

В.К. Ostafiychuk, I. M. Gasyuk, O.V. Kopayev

The Model of Solid Solution of Magnesium-Zinc Ferrites

Vasyl Stefanyk Precarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000

The procedure and results of study of the spinel inversion degree and iron ion valent states in magnesium-zinc ferrites by X-ray structure analysis are presented. The changes in the valent states has been confirm by X-ray spectroscopy.