

05

Локальная аморфизация атомной структуры в ферритах $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$

© З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко

Донецкий физико-технический институт НАН Украины

В окончательной редакции 11 сентября 2006 г.

Методом рентгеновского дифракционного анализа проведены исследования структуры в ферритах $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$. Обнаружена перестройка кристаллической структуры образцов в процессе высокотемпературного отжига (1280°C , $\tau = 0.5\text{--}8.0\text{ h}$). Показано, что структурная перестройка сопровождается локальной аморфизацией кристаллической структуры.

PACS: 61.46.Bc

1. Введение. В последнее время значительно возрос интерес к исследованию атомной структуры в ВТСП и магниторезистивных материалах. Как показали ранние исследования многокомпонентных металлооксидных соединений [1–3], физико-химические свойства материалов существенно зависят от искажений структуры и образований кластеров [4,5], когерентно связанных с основной решеткой. Для анализа атомной структуры были получены и проанализированы дифракционные картины от ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$. Анализ участков дифракционной картины, отражающих наиболее сильное изменение кристаллической структуры, позволяет говорить, что наряду с указанными выше искажениями [1–4] имеет место разупорядочение кристаллографических областей, что является локальной аморфизацией кристаллической структуры и служит объектом исследования в данной работе. Показано, что величина нарушения дальнего порядка зависит от времени выдержки образцов при высокой температуре отжига. Экспериментально наблюдаемые рефлексы от семейства диагональных плоскостей (333) — это рефлексы от искаженной матрицы. Пики представляют собой интерференционные максимумы при когерентном диффузном рассеянии рентгеновских лучей от семейства диагональных плоскостей шпинельной решетки с октаэдрическими и тетраэдрически-

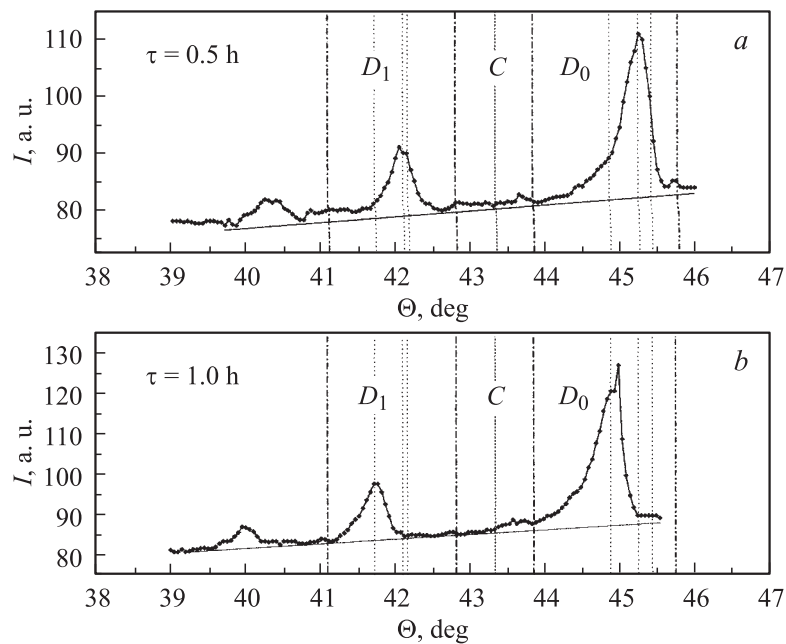


Рис. 1. Зависимости интенсивностей дифракционных линий для плоскости (333) от времени отжига ферритов $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{Fe}_2\text{O}_4$: *a* — при $\tau = 0.5$ h; *b* — при $\tau = 1.0$ h; *c* — при $\tau = 2.0$ h; *d* — при $\tau = 8.0$ h.

ми подрешетками. Диффузность обусловлена отклонением идеальной периодичности в структуре плоскости (333) исследуемых ферритов.

В предлагаемой работе проведено исследование дифракционных отражений в области дебаевских максимумов плоскости (333) для ферритов $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Рентгеновские дифракционные картины образцов (рис. 1) получены в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с V -фильтром фотометодом [6] с угловым расширением 0.1°C , чувствительным к диффузному рассеянию рентгеновских лучей слабой интенсивности, с последующим микрофотометрированием.

2. Методика эксперимента. Исследуемые ферриты в плоскости (333) представляют собой феррошпинели, состоящие из суперпозиции плоскостей от двух подрешеток (октаэдрической и тетраэдр-

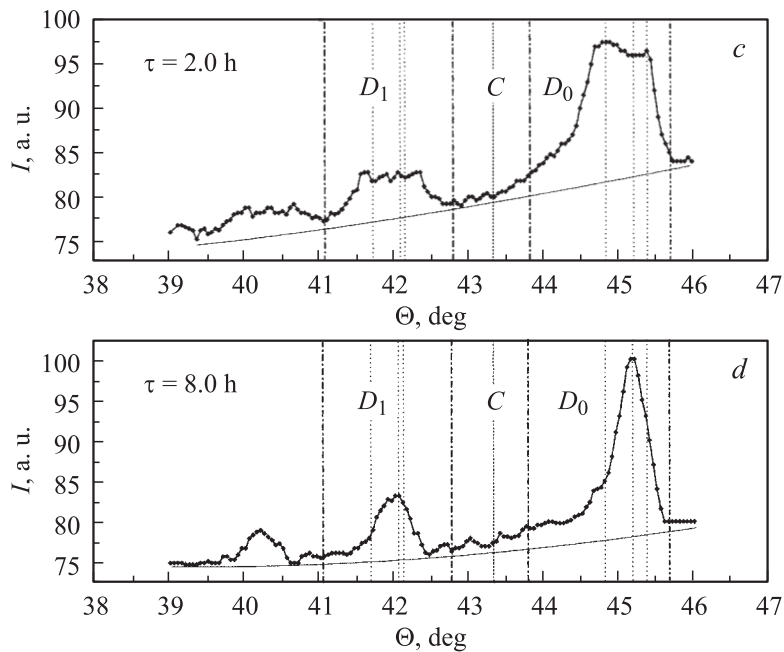


Рис. 1 (продолжение).

рической). Для катионов, образующих феррит, можно определить их склонность к октаэдрической координации [7]. Ионы Zn^{2+} склонны к заполнению тетра-позиций, ионы Mg^{2+} заполняют окта-позиции и частично попадают в тетра-позиции из-за высокой температуры, ионы Fe^{3+} — в окта- и тетра-позициях [2]. С увеличением времени отжига происходит концентрационное перераспределение катионов между октаэдрической и тетраэдрической подрешетками, что проявляется в виде изменения тонкой структуры двух дискретных диффузных максимумов с различными углами θ (рис. 1). Проведены исследования эволюции формы кривой диффузного рассеяния (рис. 1), характеризующие изменения структуры, связанные с соотношением интенсивностей в областях D_1 ($41.1 \leq \theta \leq 42.8$) и D_0 ($43.8 \leq \theta \leq 45.7$), соответствующих тетра- (D_1) и окта- (D_0) позициям в шпинельной структуре ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$. При этом величина параметра решетки изменяется для области D_1 в пределах $a_1 = (9.0306-8.7192) \text{ \AA}$,

для области D_0 величина параметра решетки несколько меньшая, $a_0 = (8.5635-8.3040)$ Å. Положение центра C (при $a = 8.6673$ Å) соответствует равновероятному существованию окта- и тетра-подрешеток, такая ситуация не реализуется в структуре ферритов. Области структуры D_1 и D_0 различаются величинами межплоскостных расстояний d , согласно уравнению дифракции $2d \sin \theta = n\lambda$ (закон Вульфа-Брэггов), от угла рассеяния. При этом области D_0 соответствуют семейства плоскостей с более плотным расположением плоскостей, нежели для плоскостей, представляющих дифракционный спектр области D_1 .

3. Результаты и обсуждение. Экспериментальные спектры (рис. 1) представлены в виде сжатой (D_0) и растянутой (D_1) областей, которые расположены симметрично относительно центра C (обозначенного линией при $\theta_c = 43.3^\circ$), разделяющего область дифракции на два структурно-симметричных состояния $d > d_c$ (область D_1) и $d < d_c$ (область D_0) [8]. Области D_0 и D_1 представляют собой участки дифракционной картины, образованные равновесными и отклоненными от положения равновесия локальными узлами матричной решетки. Так как интенсивности в области ($42.8 < \theta < 43.8$) близки к фоновому рассеянию, то рассмотрим атомно-структурные изменения, проявившиеся только в областях D_0 и D_1 (рис. 1).

В области D_0 при $\tau = 0.5$ h максимум диффузного рассеяния соответствует ординате интенсивности с $\theta = 45.2^\circ$ (рис. 1). Смещение максимума в сторону меньших углов дифракции $\theta = 44.87^\circ$ происходит при увеличении времени отжига ($\tau = 1.0$ h). При $\tau = 2.0$ h область D_0 характеризуется размытым максимумом, состоящим из спектра линий с $\theta_1 = 44.87^\circ$ и $\theta_2 = 45.4^\circ$, с двумя явными максимумами, интенсивности которых близки по величине. При этом один из максимумов совпадает с положением максимума при $\tau = 1.0$ h, другой — $\tau = 0.5$ h. Структурное расслоение, выраженное набором дискретных линий при $\tau = 2.0$ h, связано с разупорядочением структуры. При $\tau = 8.0$ h это расслоение снимается и вновь имеет место не раздвоенный пик. Учитывая изменения максимума $\theta(D_0)$, эволюция структуры в семействе плоскостей (333) заключается в следующем: $\tau = 0.5$ h — исходное состояние; $\tau = 1.0$ h — разрыхление структуры; $\tau = 2.0$ h — уплотнение и разрыхление структуры; $\tau = 8.0$ h — состояние с небольшим остаточным уплотнением.

В области D_1 при увеличении времени отжига до $\tau = 1.0$ h наблюдается смещение положения максимума в сторону меньших углов дифракции (рис. 1). Следовательно, при переходе структуры от $\tau = 0.5$ h

к $\tau = 1.0$ h в области D_1 проявилось разупорядочение структуры. При $\tau = 2.0$ h происходит расщепление максимума дифракционной картины на две линии, интенсивности которых близки по величине. С увеличением времени отжига наблюдается изменение формы дифракционной кривой: от симметричной (при $\tau = 0.5$ h) к асимметричной с затянутым „хвостом“ в области малых углов ($\tau = 2.0$ h) [9]. Расщепление максимума и изменение формы кривой при $\tau = 2.0$ h связано с разупорядочением структуры, приводящим к перераспределению заселенностей состояний, что проявляется в практическом выравнивании интенсивностей линий, формирующих максимумы в областях D_0 и D_1 . Это свидетельствует о разрыхлении структуры в семействе плоскостей (333), при котором появляется целый набор структурных состояний с примерно одинаковой концентрацией, о чем свидетельствует плоская вершина широкого дифракционного максимума при $\tau = 2.0$ h (рис. 1, *c*). При увеличении времени отжига до $t = 8.0$ h заселенность состояний близка к исходному при $\tau = 0.5$ h, что свидетельствует об упорядочении матричной структуры. При рассмотрении возможности связать особенности ширины дифракционных линий с изменением межплоскостного расстояния (d) и размеров кластеров (m) функциональные зависимости этих параметров равновероятны для данных углов. Однако изменения положения максимумов и асимметрии линий свидетельствуют о том, что предпочтение следует отдать различию межплоскостных расстояний, а не размерам кластеров, а именно изменению предпочтительности заселенностей плоскостей, поскольку для измельчения нет необходимости в изменении положения максимума или асимметрии распределения интенсивности.

Возникающее изменение заселенностей структурных состояний, о чем свидетельствует перераспределение дискретной интенсивности в областях дифракционных максимумов D_1 и D_0 , также коррелирует с характером изменений и других структурных параметров: межплоскостных расстояний (d_0 , d_1) для областей D_0 и D_1 , соответствующих центрам тяжести их дифракционных максимумов (рис. 2, *a*); коэффициента асимметрии k для областей D_0 и D_1 (рис. 2, *b* и вставка рис. 2, *a*), определяемого по соотношению интегральных интенсивностей $k = I_a/I_b$, I_a соответствует площади под кривой дифракционного максимума в интервале (θ_a, θ_f) , а I_b — площади под кривой в интервале (θ_f, θ_b) ; ширины дифракционных максимумов $\gamma = a + b$ для областей D_0 и D_1 (рис. 2, *c*). Индексы для зависимостей, представленных на рис. 2, обозначают соответствующие области (D_0 и D_1).

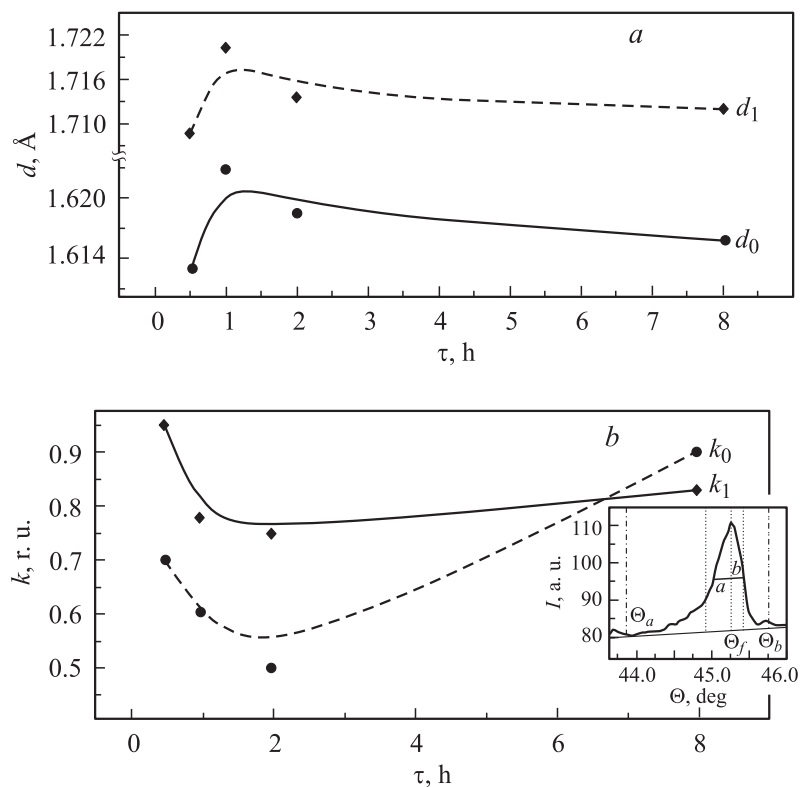


Рис. 2. Зависимости структурных параметров $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{Fe}_2\text{O}_4$ от времени отжига: *a* — межплоскостных расстояний (d_0 , d_1), соответствующих центрам тяжести дифракционных максимумов областей D_0 и D_1 ; *b* — коэффициента асимметрии $k = I_a/I_b$ для областей D_0 и D_1 , где I_a и I_b — площади под кривой дифракционного максимума в интервалах $(\theta_a - \theta_f)$ и $(\theta_f - \theta_b)$ соответственно (вставка — пример определения параметров I_a и I_b из рентгеновского спектра для $\tau = 0.5$ h области D_0); *c* — ширины $\gamma = a + b$ дифракционных линий для областей D_0 и D_1 (a и b — составные части полуширины линий, показанные на вставке рис. 2, *b*).

Как видно из рис. 2, *a*, кривые изменения межплоскостных расстояний d_1 и d_0 от времени отжига имеют экстремальный ход с максимумом в интервале $\tau = 0.5$ –2 h. Максимумы кривых d_1 и d_0 свидетельству-

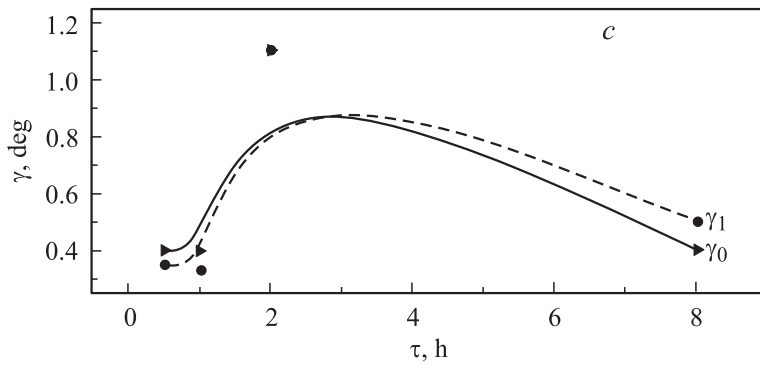


Рис. 2 (продолжение).

ют об увеличении межплоскостного расстояния, т.е. о „разрыхлении структуры“, что известно как первый фактор аморфизации структуры. Уменьшение величины коэффициентов асимметрии κ_0 , κ_1 при $\tau = 2$ h (рис. 2, *b*) показывает, что в областях D_0 и D_1 , формирующих дифракционные максимумы, увеличивается доля интенсивности от менее плотно расположенных плоскостей по сравнению с долей интенсивности от более плотно расположенных плоскостей, т.е. происходит изменение заселенностей состояний в семействе диагональных плоскостей (333), — это второй фактор „аморфизации“ структуры. И наконец, действие двух предыдущих локальных процессов вызвало существенное „разрыхление“ кристаллографического строения, что проявилось в „гигантском“ (275% при $\tau = 2$ h) уширении диффузных максимумов (рис. 2, *c*), связанных с практическим выравниваем интенсивностей линий структуры, — третий фактор „аморфизации“ структуры [10].

4. Выводы. В результате исследований тонкой структуры ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ выявлены закономерности, свидетельствующие о развитии процесса локальной аморфизации структуры в семействе диагональных плоскостей при параметрах отжига ($T = 1280^\circ C$, $\tau = 2.0$ h):

1. Перераспределение интенсивности дифракционных линий, проявляющееся в изменении тонкой структуры их формы, свидетельствующее о локальной перестройке атомного порядка с изменением приоритетного структурного спектра при изменении времени отжига ферритов, доказывает метастабильность кристаллического структурного состояния в исследованной диагональной группе плоскостей.

2. Изменение ширины дифракционных линий, особенно удвоение ширины линий при $\tau = 2$ h, доказывает увеличение количества равновероятного сосуществования целой серии структурных состояний.

3. Экстремальное увеличение межплоскостных расстояний означает смещение плоскостей из их равновесного положения в структуре ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ в процессе высокотемпературного отжига ($T = 1280^\circ\text{C}$, $\tau = 1.0\text{--}2.0$ h).

Список литературы

- [1] *Самойленко З.А., Абрамов В.С., Ивахненко Н.Н.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 15. С. 80–87.
- [2] *Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пащенко В.П., Конаев А.В., Остафийчук Б.К., Гасюк И.М.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 3. С. 83–86.
- [3] *Самойленко З.А., Абрамов В.С., Ивахненко Н.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72. В. 9. С. 139–144.
- [4] *Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Абрамов В.С.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 8. С. 1496–1503.
- [5] *Окунев В.Д., Исаев В.А., Klimov A., Lewandowski S.J.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 2. С. 12–20.
- [6] *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* // Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Миссис, 1994. 326 с.
- [7] *Крупичка С.* Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1. М.: Мир, 1976. 353 с.
- [8] *Окунев В.Д., Самойленко З.А., Дьяченко Т.А., Szymczak R., Lewandowski S.J., Szymczak H., Baran M., Gierlowski P.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 10. С. 1831–1839.
- [9] *Томсен К., Кардон М.* // Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д.М. Гинзберга. М.: Мир, 1990. 504 с.
- [10] *Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Синицын В.В., Редькин Б.С., Понятовский Е.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 82. В. 7. С. 460–463.