

05

## Аномальное поведение кристаллографических и электронных состояний ферритов $Mn_xZn_yFe_zO_4$

© З.А. Самойленко, В.С. Абрамов, Н.Н. Ивахненко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Поступило в Редакцию 3 марта 2003 г.

Методами рентгеновской дифракции и эмиссионной  $K$ -спектроскопии экспериментально и теоретически исследовались процессы самоорганизации в марганец-цинковых ферритах при произвольном варьировании состава в катионной подрешетке.

Показано, что между различными экспериментально полученными физическими параметрами существуют сильные взаимосвязи экстремального характера, проявляющиеся на поверхностях ( $E$ ,  $\rho$ ,  $I$ ) в виде „ямы“ и гребня. Предложено объяснение указанным закономерностям на основе представлений о том, что электронная заселенность застabilизирована спонтанной деформацией кристаллической структуры, в результате чего между ними имеет место эффект сильной связи.

Проведенные ранее исследования монокристаллических  $Mn_xZn_yFe_zO_4$ -ферритов показали, что важную роль в матричной структуре играют концентрационные и структурные неоднородности [1,2], приводящие к тетрагональным и ромбоэдрическим искажениям кубической структуры и к образованию кластеров [3]. Тетрагональные и орторомбические искажения матричной решетки  $Mn_xZn_yFe_zO_4$ -феррита (проявляющиеся в появлении расщеплений дифракционных линий от семейств высокоиндексных плоскостей) вызывают формирование в ней концентрационных и структурных неоднородностей в виде наноразмерных кластеров ( $\gamma$ - $Mn_2O_3$ ,  $\gamma$ - $Mn_3O_4$ ,  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ) [4], когерентно связанных с основной решеткой. Анализ участков дифракционной картины, отражающих наиболее сильное изменение кристаллической структуры, позволяет говорить, что наряду с указанными выше искажениями имеет место изменение заселенностей кристаллографических состояний. С другой стороны, с

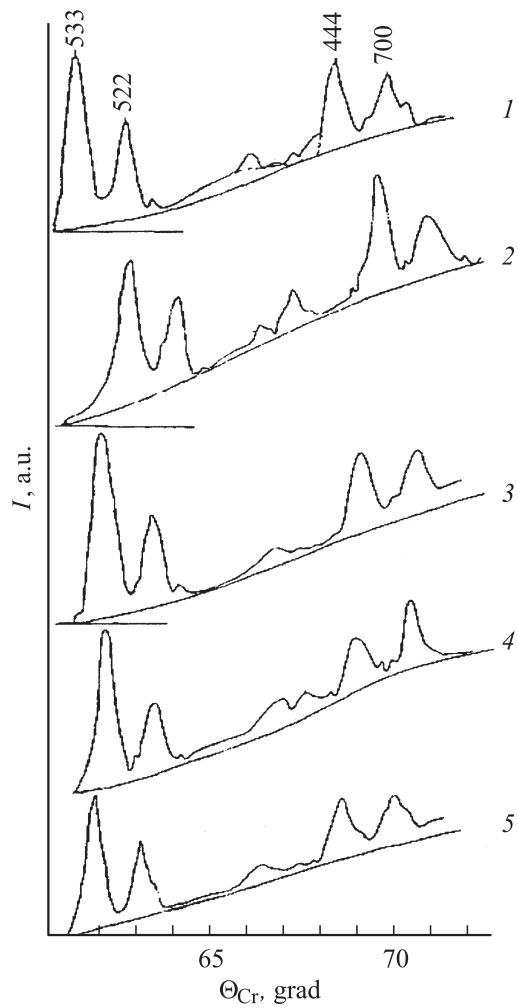
помощью исследований тонкой структуры рентгеновских эмиссионных спектров марганца ( $MnK_{\beta}$ ) для изучаемых образцов было выявлено изменение заселенности электронных энергетических уровней вблизи уровня Ферми [5].

Поэтому естественным образом возникает вопрос о выявлении взаимосвязей между изменениями заселенностей кристаллографических и электронных состояний, а также с процессами самоорганизации структуры феррита —  $Mn_xZn_yFe_zO_4$ , чему и посвящена предлагаемая работа.

Ферриты различались концентрационным соотношением химических элементов [6,7], что сопровождалось различиями величин массовой (рентгеновской) плотности —  $\rho(g/cm^3)$ :

Индекс образца	Кристаллохимическая формула Mn-Zn — феррошпинели	Рентгеновская плотность, $\rho, g/cm^3$
См-5	$(Mn_{0.38}^{2+}Zn_{0.32}^{2+}Fe_{0.24}^{3+}V_{0.06}^{(k)}) [Mn_{0.06}^{3+}Fe_{0.06}^{2+}Fe_{1.88}^{3+}] O_{3.99}^{2-}V_{0.01}^{(a)}$	5.030
См-6	$(Mn_{0.52}^{2+}Zn_{0.32}^{2+}Fe_{0.02}^{3+}V_{0.14}^{(k)}) [Mn_{0.03}^{3+}Fe_{0.03}^{2+}Fe_{1.94}^{3+}] O_{3.96}^{2-}V_{0.04}^{(a)}$	5.062
См-1	$(Mn_{0.25}^{2+}Zn_{0.47}^{2+}Fe_{0.19}^{3+}V_{0.09}^{(k)}) [Fe_{2.00}^{3+}] O_{3.99}^{2-}V_{0.01}^{(a)}$	5.097
См-7	$(Mn_{0.55}^{2+}Zn_{0.40}^{2+}V_{0.05}^{(k)}) [Mn_{0.04}^{3+}Fe_{0.04}^{2+}Fe_{1.92}^{3+}] O_{3.93}^{2-}V_{0.07}^{(a)}$	5.125
См-3	$(Mn_{0.45}^{2+}Zn_{0.48}^{2+}V_{0.07}^{(k)}) [Mn_{0.14}^{3+}Fe_{0.14}^{2+}Fe_{1.72}^{3+}] O_{3.96}^{2-}V_{0.04}^{(a)}$	5.140

На рис. 1 показаны дифракционные картины в Сг  $K_{\alpha}$ -излучении с флуктуациями фона в интервале углов  $68-72^\circ$  для  $Mn_xZn_yFe_zO_4$ -ферритов. Характер перераспределения интенсивностей когерентного рассеяния рентгеновских лучей от семейств плоскостей (444) и (700) с близкими значениями межплоскостных расстояний позволяет анализировать их как единый структурный объект. При этом отдельные плоскости рассматриваются как объекты, образованные отклоненными от положения равновесия локальными узлами матричной решетки. Такое представление эквивалентно наличию статических спонтанных деформаций (присутствию конденсата локальных фоновых мод), поэтому можем говорить о заселенности конкретных плоскостей и оценивать ее по интенсивности дифракционных линий от соответствующих плоскостей. В таблице приведены концентрации активных рассеивающих узлов



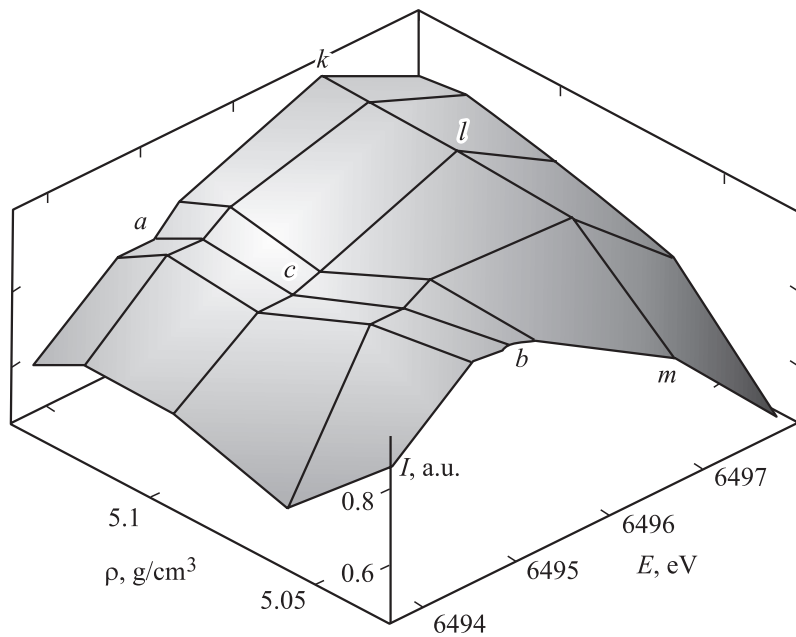
**Рис. 1.** Аномальное изменение (эффект перераспределения заселенностей кристаллографических состояний) интенсивности  $I$  когерентного рассеяния рентгеновских лучей от плоскостей (444) и (700) образцов: 1 — СМ-5, 2 — СМ-6, 3 — СМ-1, 4 — СМ-7, 5 — СМ-3.

решетки от плоскостей (444) и (700), определяемые максимальными значениями интенсивностей (в относительных единицах, а.е.) для этих плоскостей и обозначаемые  $n_1$  и  $n_2$  соответственно,  $\Delta n$  — разность концентраций, рассчитанная по формуле  $\Delta n = n_1(I) - n_2(I)$ . Образцы приведены в порядке возрастания рентгеновской плотности (от СМ-5 к СМ-3).

	СМ-5	СМ-6	СМ-1	СМ-7	СМ-3
$n_1(I)$ , а.е.	96.0	100.0	92.6	98.0	75.6
$n_2(I)$ , а.е.	94.2	94.8	92.6	103.0	75.8
$\Delta n$ , а.е.	1.8	5.2	0	-5.0	-0.2

Из таблицы видно, что для образцов СМ-5 и СМ-6 степень заполнения плоскостей (444) рассеивающими центрами больше, чем плоскостей (700). Поэтому разность концентраций  $\Delta n$  имеет знак „+“. Для образца СМ-1 наблюдается равновероятное заселение в анализируемых группах плоскостей (444) и (700), поэтому  $\Delta n = 0$ . В образцах СМ-7 и СМ-3 число заселенных узлов в плоскостях (444) меньше, чем в плоскостях (700), т.е.  $\Delta n$  имеет знак „-“.

Таким образом, при монотонном увеличении массовой плотности возникает аномальное поведение заселенностей между плоскостями (444) и (700) ферритов. С кристаллографической точки зрения приведенный результат означает, что в структуре исследуемых ферритов по мере увеличения рентгеновской плотности сначала преобладает заселенность в группе диагональных плоскостей, а затем в группе боковых плоскостей, т.е. имеет место перераспределение заселенностей кристаллографических состояний. С другой стороны, в соответствии с угловым расположением [8] дифракционных максимумов  $2d \sin \theta = n\lambda$  имеем переход преимущественной заселенности от „растянутых“ ( $d > d_m$ ) к „сжатым“ ( $d < d_m$ ) структурным элементам ( $d$  и  $d_m$  — межплоскостные расстояния,  $d_m = 1.03 \text{ \AA}$ ). Этот результат означает, что при непрерывном нарастании плотности в  $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ -феррите имеет место периодическое чередование растянутых и сжатых структурных элементов, что можно интерпретировать как возникновение внутренней упругой волны вследствие скоррелированного поведения заселенностей плоскостей (444) и (700).



**Рис. 2.** Аномальное поведение интенсивности  $I$  эмиссионных  $\text{MnK}_{\beta}$ -спектров в зависимости от энергии  $E$  электронных состояний и плотности  $\rho$   $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ -ферритов.

Теперь попытаемся выяснить возможную взаимосвязь между ранее обнаруженным поведением заселенностей электронных состояний [5] и вышеуказанным поведением заселенностей кристаллографических состояний. С этой целью была построена поверхность  $(E, \rho, I)$  рис. 2 с использованием расчетных дискретных значений энергий  $E$  тонкой структуры спектров  $\text{MnK}_{\beta}$ -линии [5], рентгеновской плотности  $\rho$ , экспериментальных данных по интенсивности эмиссионных  $\text{MnK}_{\beta}$ -спектров.

На поверхности  $(E, \rho, I)$  рис. 2 фиксируется особенность типа впадины  $b-c-a$ , дно которой направлено параллельно оси  $\rho$  при фиксированном значении  $E_3 = 6495.05$  eV и имеет волновой рельеф. Другой характерной особенностью на поверхности  $(E, \rho, I)$  является поведение типа гребня с монотонно возрастающей зависимостью  $m-l-k$ , направ-

ление которой также параллельно оси  $\rho$  при фиксированном значении  $E_5 = 6496.83$  eV. Сравним эти два состояния при движении по дну впадины и по гребню с увеличением плотности. Для начальных точек  $b$  и  $m$  при плотности  $\rho = 5.03$  g/cm<sup>3</sup> заселенность энергетического состояния при  $E_3$  ( $I \approx 1$  a.u.) больше, чем состояния  $E_5$  ( $I = 0.749$  a.u.). Для конечных состояний  $a$  и  $k$   $\rho = 5.14$  g/cm<sup>3</sup> имеем обратное соотношение: заселенность энергетических состояний  $E_3$  ( $I = 0.779$  a.u.) меньше, чем заселенность  $E_5$  ( $I \approx 1$  a.u.). Указанные особенности поведения рельефа типа впадины и гребня отражают механизм перераспределения заселенностей между электронными состояниями. За счет одновременного изменения параметров  $\rho$ ,  $E$  такое графическое представление дает более богатую информацию о других возможных механизмах перераспределения электронных состояний, что значительно расширяет результаты работ [4,5]. Геометрически это сводится к выбору оптимального пути движения по указанной поверхности ( $E, \rho, I$ ).

Таким образом, анализ поведения кристаллографических и электронных состояний показывает, что по мере увеличения плотности  $\rho$  имеет место изменение их заселенностей. В случае движения по произвольному пути на поверхности рис. 2 между  $\rho$  и  $E$  возникает зависимость, т. е. в данном случае можно говорить о возникновении корреляции между кристаллографическими и электронными состояниями. Указанное коррелированное перераспределение электронной и массовой плотностей в структуре феррита может приводить к появлению упруго-электронного взаимодействия, ответственного за возможный фазовый переход типа диэлектрик–металл, эффект спонтанной электрострикции.

## Список литературы

- [1] Архаров В.И., Пащенко В.П., Суңцов Н.В. // ДАН СССР. 1983. Т. 268. В. 1. С. 84–90.
- [2] Варшавский М.Т., Пащенко В.П., Мень А.М. и др. Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей. М.: Наука, 1988. 244 с.
- [3] Самойленко З.А., Абрамов В.С., Пащенко В.П. и др. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 8. С. 1496–1502.
- [4] Самойленко З.А., Абрамов В.С., Пащенко В.П. и др. // ФТВД. 2002. Т. 12. В. 1. С. 14–22.
- [5] Самойленко З.А., Абрамов В.С., Ивахненко Н.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72. В. 9. С. 679–683.

- [6] Пащенко В.П., Нестеров А.М., Дригибка Я.Г. и др. // Порошковая металлургия. 1994. В. 5–6. С. 89–99.
- [7] Архаров В.И., Самойленко З.А., Пащенко В.П. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. В. 6. С. 827–832.
- [8] Китайгородский Л.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: Наука, 1952. 588 с.