

05;12

## Эволюция ближнего, мезоскопического и дальнего порядков в структуре магний-цинковых ферритов

© З.А. Самойленко,<sup>1</sup> Н.Н. Ивахненко,<sup>1</sup> В.П. Пащенко,<sup>1</sup> О.В. Копаев,<sup>2</sup> Б.К. Остафийчук,<sup>2</sup> И.М. Гасюк<sup>2</sup><sup>1</sup> Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, 83114 Донецк, Украина<sup>2</sup> Прикарпатский государственный университет им. В. Стефаника, 76025 Ивано-Франковск, Украина

(Поступило в Редакцию 4 апреля 2001 г. В окончательной редакции 8 июня 2001 г.)

Мессбауэровским и рентгеновским методами исследовали эволюцию различных структурно-химических неоднородностей в магний-цинковых ферритах: 1) ближнего октаэдрического окружения магнитного иона  $Fe^{3+}$ ; 2) мезоскопических квазидвумерных областей  $100 \div 200 \text{ \AA}$  (кластеров) с локально измененным химическим составом и кристаллографическим порядком; 3) основного, дальнего порядка матричной структуры феррита. Показано, что в процессе высокотемпературного ( $T = 1280^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 0-8 \text{ h}$ ) обжига Mg-Zn ферритов происходят изменения в трех указанных разномасштабных структурно-химических группах с переходами (магнитным в ближнем порядке, концентрационным в кластерах и структурным в матрице) в интервале продолжительного обжига  $\tau = 1-2 \text{ h}$ , после чего структура стабилизируется, сохраняя иерархический трехмасштабный характер.

Магнитомягкие магний-цинковые ферриты находят широкое применение в электронной технике, заменяя более дорогие никель-цинковые ферриты. Большинство ферритов содержат катионы, которые могут изменять свою валентность, образуя дефекты в матричной решетке. Это может повлечь за собой не только локальные искажения, но и привести к нарушениям дальнего или мезоскопического порядка в твердых растворах. Для установления природы неоднородностей и их влияния на свойства магний-цинковых ферритов, состав и технология которых близки к промышленным, использовали представления о кластерообразовании и изменениях тонкой структуры в монокристаллических марганец-цинковых ферритах  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  [1,2].

Для анализа атомной структуры дальнего и мезоскопического порядков были получены и проанализированы дифракционные картины от  $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$  в  $C\alpha$ -излучении. Исследовали тонкую структуру: 1) дебаевского когерентного рассеяния, 2) диффузного (когерентного рассеяния) [3], 3) некогерентного комптоновского рассеяния. По ширине диффузных максимумов оценили линейный размер кластеров, применяя методику Л.И. Китайгородского [4].

Изучение поликристаллических образцов создало благоприятные условия дифрагирования и регистрации излучения от разнообразных кристаллографических плоскостей  $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ . Ферриты различались временем обжига при температуре  $1280^\circ\text{C}$  (от 0.5 до 8 h).

Исследуемые нами магний-цинковые ферриты  $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$  синтезировали по керамической технологии [5] из соответствующей порошковой смеси оксидов магния, цинка и железа. Спекание прессованных изделий осуществляли при  $1280^\circ\text{C}$  на воздухе с последующим свободным охлаждением образцов.

Для локального анализа магнитного порядка исследовали мессбауэровские  $\gamma$ -спектры поглощения  $Fe^{57}$ , полу-

ченные от радиоактивного источника  $\gamma$ -квантов  $Co^{57}$  активностью  $50 \text{ mCi}$  в матрице хрома. Параметры мессбауэровских спектров получили при использовании компьютерной программы UNIVEM. С помощью представлений о шпинельной структуре ферритов и релаксационного характера спектров при комнатной температуре производили разделение экспериментального спектра на компоненты. Можно увидеть, что феррит состоит из нескольких "квазифаз" с обозначенным магнитным порядком, или магнитных кластеров. В работе [6] выявлены две "квазифазы" в магний-цинковых ферритах в зависимости от термообработки. Температура Кюри в таких неоднородных феррошпинелях теряет свой физический смысл, так как магнитный порядок в системе изменяется по-

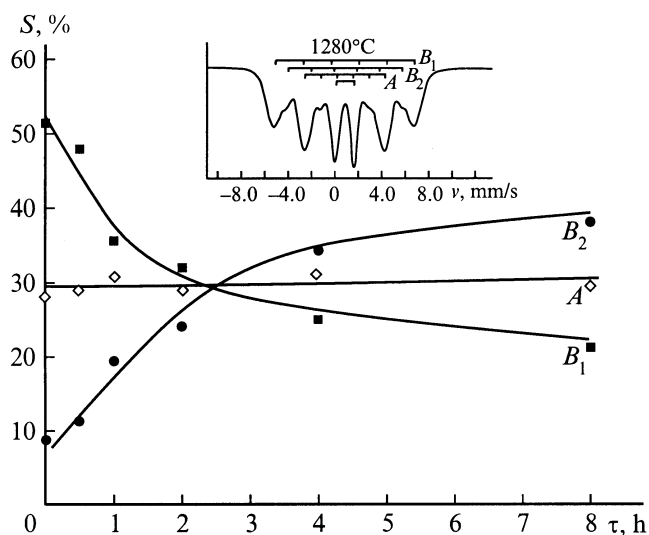
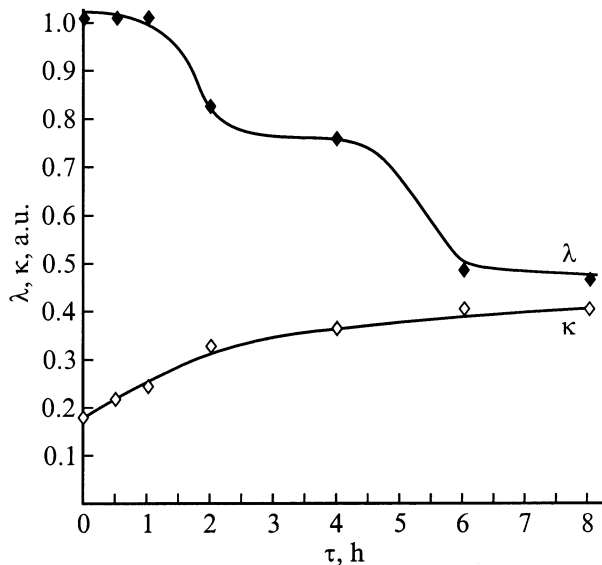


Рис. 1. Мессбауэровский спектр (вставка) и кинетика интенсивностей компонент мессбауэровского спектра магний-цинкового феррита  $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ .



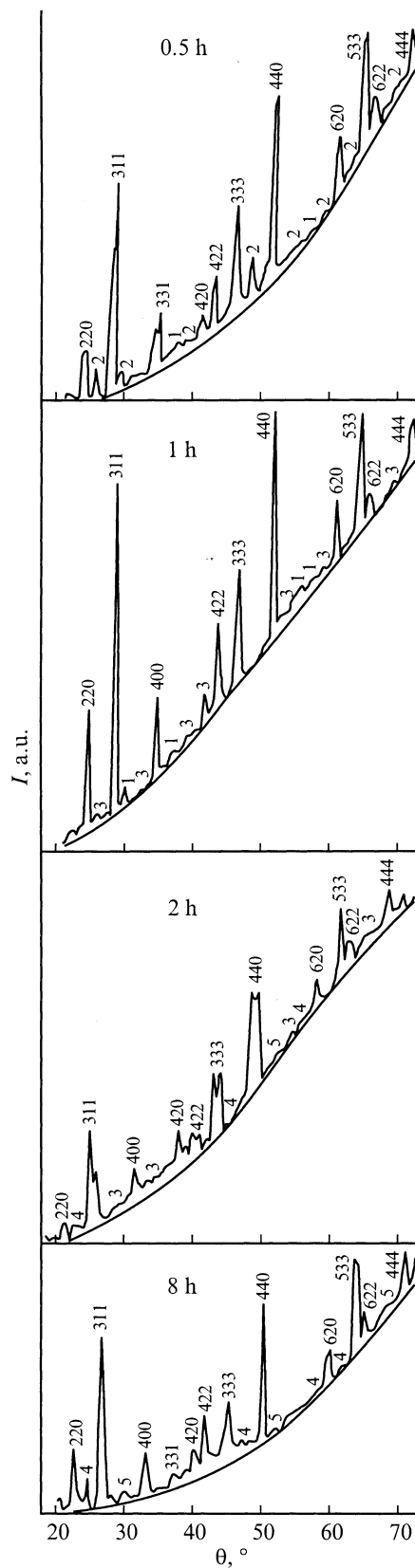
**Рис. 2.** Кривые изменения распределения компонент ( $\lambda$ ,  $\kappa$ ) в Mg-Zn феррите при температуре спекания 1280°C:  $\kappa$  — фаза с низкой степенью обращенности,  $\lambda$  — фаза с высокой степенью обращенности.

этапно. По современной терминологии [7] в магнитных структурах возникают локализованные неупорядоченные состояния. Поскольку в ферритах [8], в том числе магнневых [9] и магний-цинковых [10], взаимодействие  $A$  ( $t$  — тетра)– $B$  ( $o$  — окта) доминирует над внутрислощечным ( $A$ – $A$  и  $B$ – $B$ ), то следует учитывать локальные и мезоскопические (делокализованные) нарушения обменных взаимодействий вследствие различных по природе и масштабности неоднородностей.

Состояние иона  $Fe^{3+}$  по катионному окружению в октапозициях может быть представлено в виде цепочки  $Fe_0^{3+}-O^{2-}-Me_T^{2+}$ , где  $Me_T^{2+}$  — различные ближайшие соседи:  $Mg_T^{2+}$  (магний частично попадающий в тетрапозиции из-за высокой температуры),  $Zn_T^{2+}$  (всегда в тетрапозициях),  $Fe_T^{3+}$  (за счет ухода в кластеры Mg ионы  $Fe^{3+}$  частично могут быть в тетрапозициях).

На мессбауэровских спектрах магний-цинковых ферритов в зависимости от времени спекания при температуре 1280°C в секстиплете фаза  $\alpha-Fe_2O_3$  не выделена даже при очень малом времени спекания. Это указывает на полную ферритизацию, т.е. однофазность образца с образованием феррошпинели в первоначально обожженной шихте уже в процессе нагревания до температуры спекания.

Зависимость интегральных интенсивностей компонент мессбауэровских спектров обожженных магний-цинковых ферритов, спеченных при 1280°C, иллюстрирует рис. 1. Как видно из рис. 1 (кривая А) при увеличении времени обжига образцов при 1280°C (от 0.5 до 8 h) интегральная интенсивность  $S_A = const$ , т.е. концентрация и упорядочение  $Fe^{3+}$ , уже не изменяются. Однако при  $\tau = 2$  h в интегральной интенсивности



**Рис. 3.** Полная дифракционная картина рассеяния рентгеновских лучей. Указаны индексы кристаллографических плоскостей и отражения от кластеров: 1 — ZnO, 2 —  $ZnFe_2O_4$ , 3 —  $Fe_2O_3$ , 4 —  $MgFe_2O_4$ , 5 — MgO.

секстиплетов меняются долевые вклады от преобладающей интенсивности  $S_{B1}$ , обусловленной обменным взаимодействием магнитных октаэдрических атомов железа  $Fe_0^{3+}$  с ближайшим окружением 5 и 6 атомов ( $\tau < 2$  h, кривая  $B_1$ ) к преобладанию интенсивности  $S_{B2}$ , связанной с обменным взаимодействием  $Fe_0^{3+}$  с ближайшими 3 и 4 атомами ( $\tau > 2$  h, кривая  $B_2$  на рис. 1). Важно заметить, что при  $\tau = 2$  h равноправно сосуществуют обе магнитные квазифазы  $B_1$  и  $B_2$ .

Процесс синтеза магний-цинкового феррита носит гетерогенный характер, что проявляется в образовании структурно-химических и магнитных неоднородностей (рис. 2). Анализ интегральных интенсивностей компонент мессбауэровских спектров поглощения подтверждает такой характер процесса синтеза и показывает, что равновесный магний-цинковый феррит является структурой с неомогенными областями (кривые  $\lambda$  и  $\kappa$  на рис. 2). Здесь кривая  $\kappa$  отражает монотонный рост от 0.2 до 0.4 с намечающимся насыщением при  $\tau > 4$  h концентрации магнитной фазы с низкой степенью обращенности.

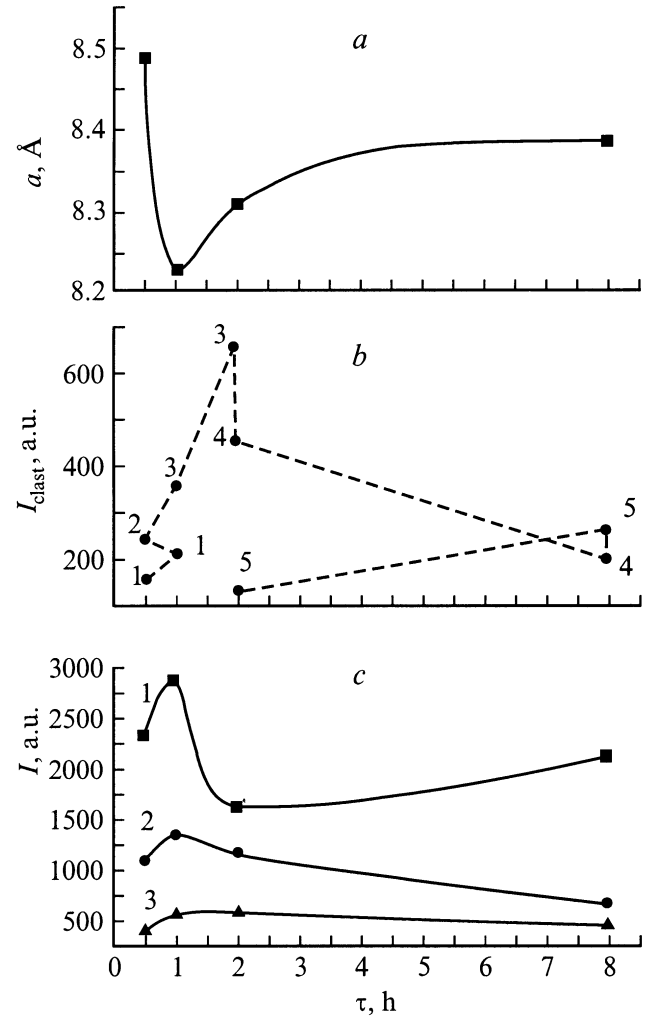
При этом фазе с высокой степенью обращенности (кривая  $\lambda$  на рис. 2), напротив, свойственно ступенчатое снижение концентрации фазы от 1 до 0.4 при увеличении продолжительности высокотемпературного обжига от 0 до 8 h. Приближение к равновесию системы при  $\tau = 8$  h достигается путем выравнивания значений степени обращенности  $\lambda$  и  $\kappa$  обеих выделенных магнитных квазифаз. Такие квазифазы имеют локальный и мезоскопический характер и определяют поведение кривой температурной зависимости начальной магнитной проницаемости.

Рентгеновские дифракционные картины всех исследуемых образцов представляют собой суперпозицию рассеяния рентгеновских лучей от трех типов атомных группировок (рис. 3): 1) узкие дифракционные линии от структурных групп с дальним порядком в расположении; 2) диффузные максимумы между дебаевскими линиями от кластеров с мезоскопическим атомным порядком, 3) некогерентное рассеяние в виде фона, увеличивающегося с ростом угла  $\theta$ , от неупорядоченно расположенных атомов.

В самых первых двух случаях имеет место когерентное рассеяние рентгеновских лучей, в третьем — некогерентное. Присутствие кластеров связано с дебаевской дифракцией рентгеновских лучей от кластеров по закону  $2d \sin \theta = n\lambda$ , что позволило сделать интерпретацию их кристаллографической структуры.

В исследуемых образцах с увеличением времени выдержки при  $1280^\circ\text{C}$  имеет место неомонотонное изменение кристаллографических параметров в структурных группах, что свидетельствует об эволюционном развитии атомного порядка. Рассмотрим детально изменения в каждой структурной фракции.

В результате исследований матричной кристаллографической структуры  $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$  в зависимости от времени обжига при  $1280^\circ\text{C}$  (рис. 4) замечены следующие особенности: параметр решетки отличается от



**Рис. 4.** Параметр решетки экспериментальный на основе дифракционных картин (а), интенсивности диффузного рассеяния от кластеров: 1 — ZnO, 2 — ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 3 — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 — MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 5 — MgO (b) и сравнение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей: 1 — когерентное дебаевское ( $I_{coh}$ -линии), 2 — некогерентное рассеяние ( $I_{incoh}$ -фон), 3 — когерентное диффузное от кластеров (флуктуационные максимумы между линиями) (с).

теоретического ( $a_{chart} = 8.414 \text{ \AA}$ ) во всем временном интервале, приближаясь к  $a_{chart}$  при  $\tau = 8$  h, выявлен экстремальный характер зависимости  $a = f(\tau)$  с  $a_{min}$  при  $\tau = 1$  h; обнаружено концентрационное расслоение твердого раствора при  $\tau = 2$  h в виде сосуществования двух модификаций кубической структуры, различающихся параметром решетки, что проявляется в расщеплении всех дифракционных линий (рис. 3). Это расслоение соответствует фазовому переходу 2 рода типа упорядочения твердого раствора в виде химического расслоения и является стадией метастабильного состояния перед стабильным формированием структуры в течение  $\tau = 8$  h.

Полученные рентгеноструктурные результаты о расщеплении дифракционных отражений согласуются с экспериментальным фактом мессбауэровских спектров

о равновероятном сосуществовании двух фаз (тетраэдрическое окружение иона  $\text{Fe}_0^{3+}$  и октаэдрическое окружение иона  $\text{Fe}_0^{3+}$  при  $\tau = 2$  h).

В то время как в структуре с дальним порядком изменяется параметр решетки, в структуре с мезоскопическим порядком — химический и фазовый состав (рис. 3 и 4). В мезоскопической структуре вначале высокотемпературного обжига  $1280^\circ\text{C}$  ( $\tau = 0.5$  h) наблюдается преобладание трех компонентной шпинельной структуры  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , с отдельными кластерами только  $\text{ZnO}$ . Затем (при  $\tau = 1$  h) идет упорядочение в кластерной структуре, проявляющееся в химическом расслоении трех компонентных шпинельных оксидных группировок отдельно на  $\text{ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При  $\tau = 2$  h в образце кластеры формируются в виде шпинельной структуры, однако в ее составе оксид  $\text{ZnO}$  заменяется на более устойчивый  $\text{MgO}$ , в результате чего образуются группировки  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Отдельные группировки кластеров  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  еще сохраняются, проявляется и кластер  $\text{MgO}$ .

Для  $\tau = 8$  h наблюдается усиление кластеров  $\text{MgO}$  с частичным сохранением кластеров шпинельной структуры  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . В неупорядоченной структуре изменяется интенсивность, свидетельствующая о том, что уменьшается беспорядок (рис. 4, с).

На рис. 4 кривые имеют экстремальный характер с максимумом и минимумом в интервале ( $1 < \tau < 2$ ) h, свидетельствующем о фазовых переходах.

Таким образом, характер изменения интенсивностей когерентного рассеяния от матричной структуры (рис. 4, с, кривая 2) и от разупорядоченной структуры, рассеивающей некогерентно, имеет одинаковую закономерность с максимумом в интервале от 1 до 2 h, свидетельствующем о максимальном искажении структуры в трех вышеперечисленных структурных группах, ответственных за первоначальный фазовый переход из гомогенного в гетерогенное (метастабильное состояние твердого раствора при  $1 < \tau \leq 2$ ) и последующий фазовый переход из метастабильного (расслоившегося упорядоченного твердого раствора) в стабильное состояние (при  $\tau > 2$  h), соответствующее структуре кубического феррита  $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , содержащего небольшое количество ( $\approx 10\%$ ) кластеров и сильно смещенных из узлов кристаллической решетки атомов (анионов и катионов). Этому атомному порядку соответствует стабилизировавшийся магнитный порядок с преобладанием обменного взаимодействия с ближайшими 3 и 4 атомами.

## Список литературы

- [1] Архаров В.И., Самойленко З.А., Пащенко В.П. и др. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 6. С. 827–830.
- [2] Самойленко З.А., Абрамов В.С., Ивахненко Н.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72. № 9. С. 679–683.
- [3] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 53. № 42. С. 42–47.
- [4] Китайгородский Л.И. // Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. // М.; Л.: ГИТТЛ, 1952. 588 с.
- [5] Бугай П.М., Копаев А.В., Федосеева Т.С. // АС. № 1055278.
- [6] Пушкарев Н.В. Автореф. канд. дис. Минск, 1987.
- [7] Dormann I.L., Nogues M.I. // Phys. Condens. Matter. 1990. Vol. 2. P. 1223–1225.
- [8] Смит Я., Вейн Х. // Ферриты. М.: ИЛ., 1962. 504 с.
- [9] Пащенко В.П., Потапов Г.А., Даровских Е.Г. и др. // Металлофизика и новейшие технологии. 1996. Т. 18. С. 48–53.
- [10] Ladgnonkar B.P., Vosambekar P.N., Vaingakar A.S. // I. MMM. 2000. Vol. 210. N (1–3). P. 289–294.