

05,11

Кристаллическая и магнитная структура гранулированных порошков Mn–Zn- и Ni–Zn-ферритов шпинелей

© Б.К. Аргымбек¹, С.Е. Кичанов¹, Д.П. Козленко¹, Е.В. Лукин¹, А.Т. Морченко²,
С.Г. Джабаров¹, Б.Н. Савенко¹

¹ Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
Москва, Россия

E-mail: argymbek92@mail.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2018 г.)

Особенности кристаллической и магнитной структуры гранулированных порошков ферритов со структурой шпинели составов $Mn_{0.160}Mg_{0.404}Zn_{0.448}Fe_2O_4$, $Mn_{0.676}Zn_{0.227}Fe_{0.09}Fe_2O_4$, $Mn_{0.5792}Zn_{0.2597}Fe_{0.1612}Fe_2O_4$ и $Ni_{0.32}Zn_{0.68}Fe_2O_4$ исследованы методом нейтронной дифракции. Установлено, что кристаллическая структура всех исследуемых соединений имеет кубическую симметрию с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Для всех исследуемых соединений наблюдается ферромагнитное упорядочение. Из экспериментальных данных получены параметры элементарных ячеек исследованных соединений, длины межатомных связей, распределение катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим кристаллографическим позициям в кубической кристаллической структуре. Рассчитаны соответствующие средние значения магнитных моментов для разных позиций кубической структуры. Обсуждаются структурные механизмы формирования магнитных свойств исследуемых ферритов в зависимости от уровня допирования и размеров гранул порошка.

DOI: 10.21883/FIT.2018.09.46384.055

1. Введение

Магнитные материалы ферриты привлекают пристальное внимание исследователей благодаря своим уникальным физическим свойствам: формированию различных магнитных состояний [1], включая такие нетипичные, как спиновое стекло или спиновая жидкость [2–4]; структурным и связанным с ними магнитным фазовым переходам; сложно-коррелированным состояниям и др. Такой богатый спектр физических свойств определяет широкий круг прикладных применений ферритов: от компонентов высокочастотных устройств до перспективных наноматериалов для гипотермии [5–7].

Формирование уникальных магнитных свойств ферритов со структурным типом шпинели преимущественно обусловлено перераспределением ионов железа или других магнитных ионов между двумя неэквивалентными кристаллографическими позициями в гранецентрированной кубической структуре с пространственной группой $Fd\bar{3}m$: кристаллографической позицией A с тетрагональным кислородным окружением и позицией B с октаэдрическим координационным окружением [8,9]. Все магнитные взаимодействия в ферритах со структурой шпинели разделяют на три основных: магнитное взаимодействие между ионами в позиции A (магнитное обменное взаимодействие J_{AA}), магнитное взаимодействие J_{BB} между катионами в позиции B и магнитное обменное взаимодействие между магнитными катионами в различных кристаллических позициях — J_{AB} [9,10]. Считается, что магнитное взаимодействие J_{AB} намного сильнее взаимодействий J_{AA} и J_{BB} , что приводит к стаби-

лизации ферромагнитного состояния в смешанных типах шпинелей [10]. При допировании ферритов со структурой шпинели магнитными или немагнитными катионами можно варьировать содержание железа в кристаллографических позициях A или B , а следовательно, и изменять соответствующие магнитные взаимодействия [11]. Такое вариативное допирование приводит к появлению уникальных магнитных состояний в кубических ферритах: от антиферромагнитных состояний до ориентационных спиновых стекол [12].

Недопированные ферриты $ZnFe_2O_4$ и $MnFe_2O_4$ являются нормальными шпинелями при комнатной температуре [13,14]. Температуры Кюри T_c данных ферритов составляют 687 К и 573 К соответственно. Для тетрагонального феррита $ZnFe_2O_4$ характерно заполнение ионами железа только октаэдрические позиции B [14]. Однако в феррите $MnFe_2O_4$ ионы железа Fe^{3+} частично заполняют и тетраэдрические позиции A со средним соотношением $0.8Mn^{2+} : 0.2Fe^{3+}$ [15]. Допирование магнитными ионами марганца Mn^{3+} исходного тетрагонального соединения $ZnFe_2O_4$ приводит к формированию смешанного типа [16] шпинели, где магнитные ионы железа и марганца перераспределяются между тетраэдрическими A и октаэдрическими B позициями, что приводит к значительным изменениям магнитных свойств подобных соединений.

Помимо химического допирования, дополнительный эффект на магнитные свойства ферритов может оказывать наноструктурное или мезоструктурное строение зерен или гранул порошков этих оксидов железа [17, 18]. Это связано со сложными процессами формирования

дефектной структуры в кислородной подрешетке гранулированных образцов ферритов [19].

Метод нейтронной дифракции позволяет детально исследовать особенности кристаллической и магнитной структуры порошков ферритов, получать данные о распределении магнитных катионов в различных кристаллографических позициях структуры шпинели, выявлять доминирующие структурные факторы в формировании магнитных свойств подобных соединений. В представленной работе проведены детальные исследования кристаллической и магнитной структур цинковых ферритов $Mn_{0.160}Mg_{0.404}Zn_{0.448}Fe_2O_4$, $Mn_{0.676}Zn_{0.227}Fe_{0.09}Fe_2O_4$, $Mn_{0.5792}Zn_{0.2597}Fe_{0.1612}Fe_2O_4$ и $Ni_{0.32}Zn_{0.68}Fe_2O_4$ для выявления структурных аспектов формирования магнитных свойств в этих магнитных соединениях. В работе представлены результаты исследования влияния размеров гранул порошков этих допированных ферритов на их магнитные свойства.

2. Описание эксперимента

Порошки гранулированных допированных ферритов были получены методом твердофазного синтеза, который подробно описан в более ранних работах [20]. Стандартный технологический процесс получения гранулированных ферритовых изделий состоит из следующих этапов: смешивание и помол компонентов шихты ферритообразующих оксидов марганца, цинка, никеля и железа, взятых в соответствующих стехиометрических составах; синтез из полученной смеси ферритовой шихты прокалкой в печах в воздушной среде при температуре 950–980°C; помол синтезированной шихты; введение связки (поливиниловый спирт) в шихту и гранулирование ферритового порошка.

Гранулирование порошков производится с помощью гранулятора. Пластифицирующий агент распыляют над материалом через форсунку в количестве, необходимом для агломерирования мелких частиц. При увлажнении под действием капиллярных сил происходит уплотнение порошка и одновременно с этим — его комкование в процессе накатки. Предельный размер образующихся комочков прямо пропорционален величине капель раствора связки и обратно пропорционален пористости слоя материала. Комочки в результате многократных ссыпаний и ударов уплотняются, поскольку их отдельные частицы, перемещаясь, укладываются более плотно. При этом избыточный связующий материал выдавливается из общего объема. При определенной пластичности тонкоизмельченного увлажненного материала при обработке тонкого слоя мелких частиц происходит образование гранул округлой формы. В грануляторе одновременно происходит классификация гранул по размерам.

После синтеза и грануляции был получен набор образцов ферритов с определенным химическим составом и характерными средними размерами гранул. Обозна-

Таблица 1. Обозначения и характеристики исследуемых соединений

Обозначение набора	Номинальный химический состав	Средний размер гранул, μm
600НН	$Mn_{0.160}Mn_{0.404}Zn_{0.448}Fe_2O_4$	Спеченный керамический образец
700НМ	$Mn_{0.676}Zn_{0.227}Fe_{0.09}Fe_2O_4$	< 45 100–200
1000НН	$Ni_{0.32}Zn_{0.68}Fe_2O_4$	< 100 100–200 200–400 400–1000
2000НМ	$Mn_{0.5792}Zn_{0.2597}Fe_{0.1612}Fe_2O_4$	< 45 80–200 200–315 315–500 500–1000

чение, химическая формула и средний размер гранул представлены в табл. 1.

Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на дифрактометре ДН–6 импульсного высокопоточного реактора ИБР–2 (ЛНФ им. Франка, ОИЯИ, Дубна) при комнатной температуре. Дифракционные спектры измерялись при угле рассеяния $2\theta = 90^\circ$. Характерное время измерения одного спектра составляло 20 мин. Объем исследуемых образцов составлял $V \sim 25 \text{ mm}^3$. Анализ дифракционных данных производился методом Ритвельда с помощью программного комплекса FullProf [21].

3. Результаты и обсуждение

Нейтронные дифракционные спектры исследуемых гранулированных ферритов представлены на рис. 1. Анализ дифракционных данных указывает на то, что кристаллическая структура всех исследуемых соединений описывается кубической симметрией с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ [8]. Особенностью кубической структуры марганец-цинковых, никель-цинковых и магний-цинковых ферритов является наличие двух типов кристаллографических позиций с неэквивалентным кислородным окружением: тетраэдрической A для катионов Zn , октаэдрической B для катионов Mn , Ni и Mg . В кубической структуре с симметрией пространственной группы $Fd\bar{3}m$ катионы Zn находятся в позициях $8(a)$ ($1/8, 1/8, 1/8$), катионы Mn , Ni и Mg — в позициях $16(b)$ ($1/2, 1/2, 1/2$), а анионы кислорода — в позициях $32(e)$ (x, x, x) [22–24,10]. Из дифракционных данных были рассчитаны параметры элементарной ячейки и позиционный параметр x для кислорода в октаэдрическом окружении. Полученные параметры кристаллической структуры представлены в табл. 2.

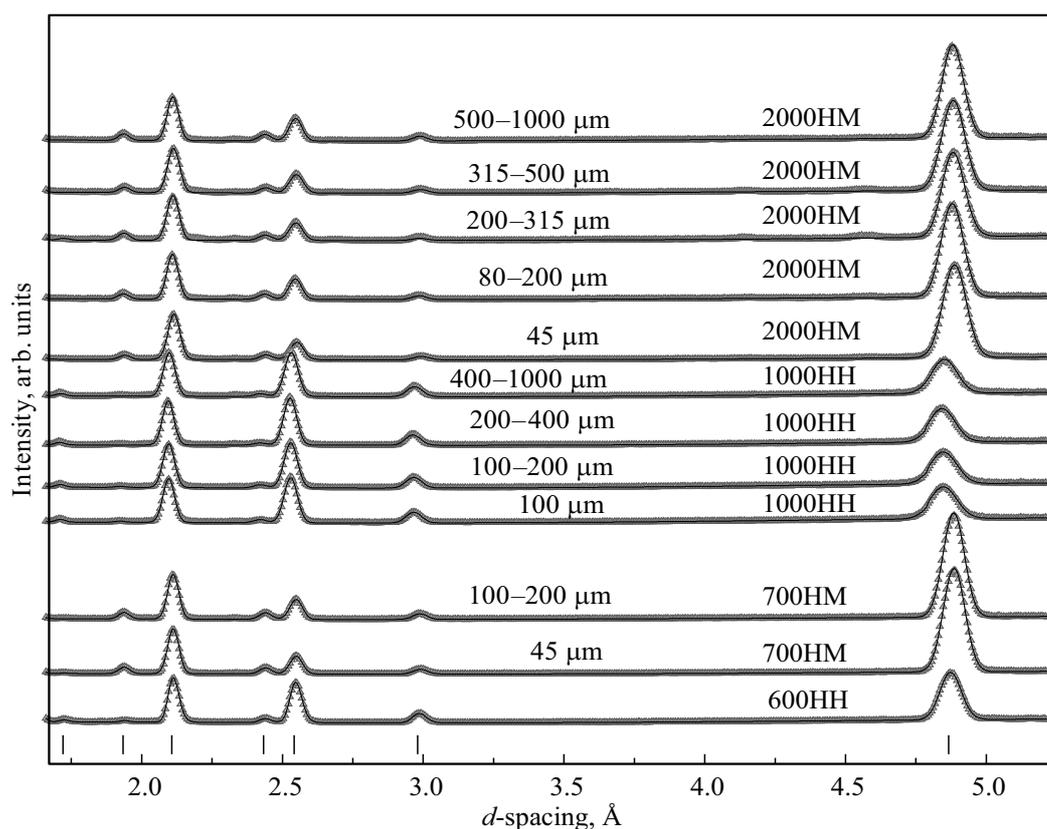


Рис. 1. Нейтронные дифракционные спектры исследуемых гранулированных ферритов номинального состава $Mn_{0.160}Mg_{0.404}Zn_{0.448}Fe_2O_4$, $Mn_{0.676}Zn_{0.227}Fe_{0.09}Fe_2O_4$, $Mn_{0.5792}Zn_{0.2597}Fe_{0.1612}Fe_2O_4$ и $Ni_{0.32}Zn_{0.68}Fe_2O_4$. Показаны экспериментальные точки и рассчитанные профили по методу Ритвельда. Вертикальными штрихами внизу показаны рассчитанные положения дифракционных пиков для кубической фазы шпинели.

Из нейтронных данных можно рассчитать распределение катионов между двумя кристаллографическими позициями, а также средние магнитные моменты ионов в этих позициях. Уточненные химические формулы в соответствии с распределением различных катионов между позициями *A* и *B* представлены в табл. 2. Видно, что катионы цинка занимают преимущественно позиции *A* с тетрагональным кислородным окружением, в то же время ионы магния — октаэдрическую позицию *B*. Магнитные ионы железа и марганца перераспределяются между двумя этими позициями (табл. 2).

Зависимости параметров элементарной ячейки ферритов различных серий от размеров гранул представлены на рис. 2. Видно, что для марганцевых ферритов характерна линейная зависимость параметра кубической ячейки от среднего размера гранул порошка. В то же время для никелевых ферритов серии 1000NM при увеличении размеров гранул параметр кубической решетки практически не зависит от размера гранул (рис. 1).

Зависимости длин связи Fe–O, соответствующих различным кристаллографическим позициям для исследуемых серий образцов, представлены на рис. 3, *a* и 3, *b*. При увеличении среднего размера гранул в серии ферритов 2000NM наблюдается уменьшение соответствующих

длин связи в позиции *B* при увеличении соответствующей длины связи для позиции *A*. В серии ферритов 700NM длина связи FeA–O уменьшается с 2.01(2) Å

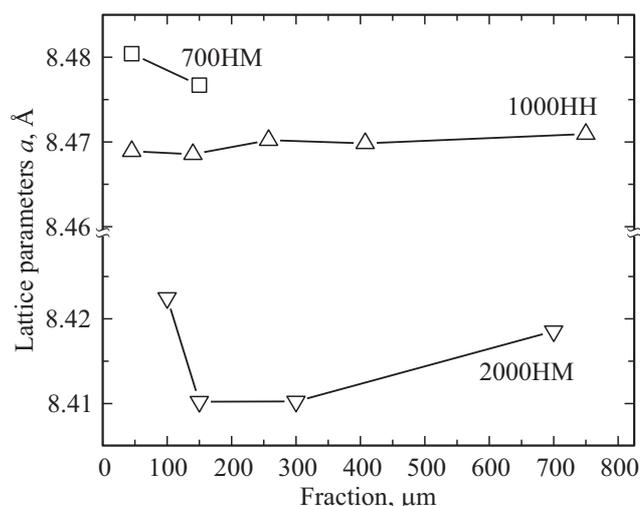


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки ферритов различных серий (700NM, 1000NM, 2000NM) от среднего размера гранул. Экспериментальная ошибка не превышает размеров символов.

до 1.98(2) Å в позиции *A* и увеличивается с 2.03(3) Å до 2.04(3) Å — в позиции *B*. Для никелевых ферритов длины связи практически не изменяются. Предполагается, что такое поведение может быть связано с доминирующим влиянием кислородных вакансий, образующихся во время гранулирования образцов. Тогда для малых размеров гранул характерным является формирование поверхностной фазы [25] с высоким содержанием кислородных дефектов, образованных в процессе гранулирования. Наличие вакансий в кислородной подрешётке приводит к увеличению соответствующего параметра элементарной ячейки и длины связи. При росте размеров гранул влияние поверхностных кислородных дефектов на кристаллические параметры становится исчезающе малым.

Из полученных нейтронных дифракционных данных затруднительно получать магнитные моменты для от-

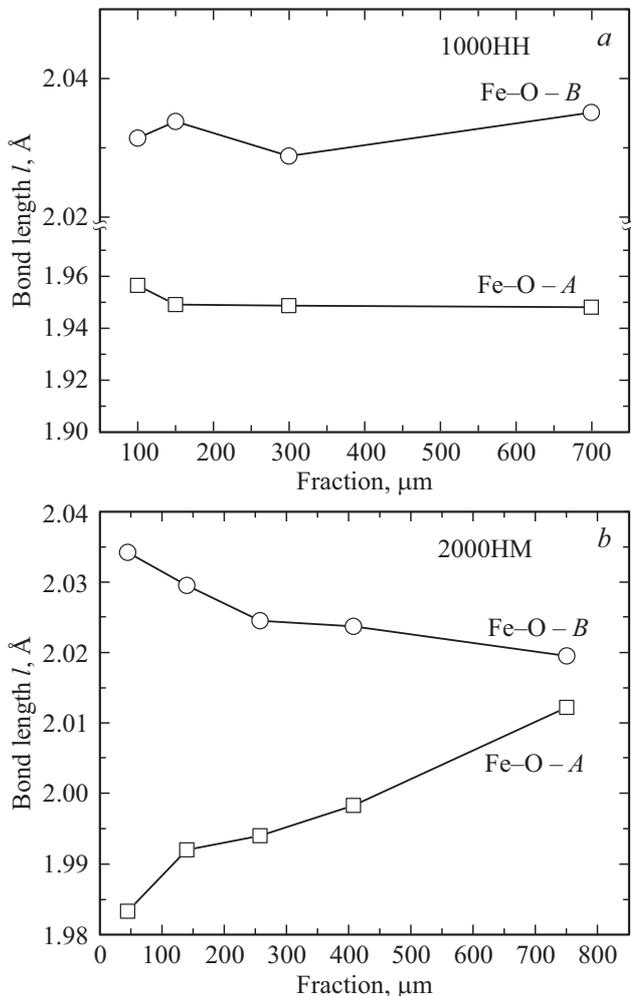


Рис. 3. а) Зависимость длины связи Fe–O, соответствующей различным кристаллографическим позициям, от среднего размера гранул для ферритов марки 1000НН. б) Зависимость длины связи Fe–O, соответствующей различным кристаллографическим позициям, от среднего размера гранул для ферритов марки 2000НН. Экспериментальная ошибка не превышает размеров символов.

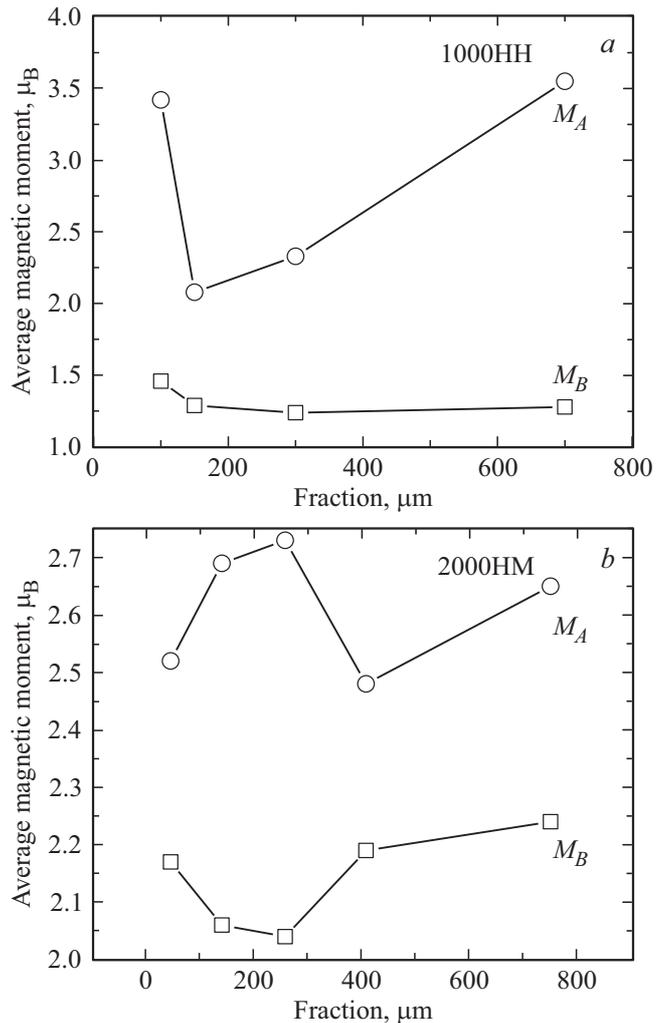


Рис. 4. а) Зависимость среднего магнитного момента от среднего размера гранул для ферритов марки 1000НН. б) Зависимость среднего магнитного момента от среднего размера гранул для феррита марки 2000НН. Экспериментальная ошибка не превышает размеров символов.

дельных магнитных ионов в определенных кристаллографических позициях. Поэтому мы рассчитывали средний магнитный момент относительно позиций *A* и *B* — M_A и M_B соответственно. Рассчитанные из нейтронных дифракционных данных средние значения магнитных моментов M_A и M_B приведены в табл. 2. Зависимости полученных средних значений магнитных моментов от среднего размера гранул ферритов представлены на рисунках 4, а и 4, б. Для всех исследуемых соединений наблюдаются заметные изменения средних значений магнитных моментов в позиции *B*, что может косвенно указывать на преимущественное формирование кислородных вакансий в кристаллографических октаэдрах [25]. При увеличении среднего размера гранул в серии ферритов 700НН наблюдается уменьшение среднего значения магнитного момента в позиции *B* с 2.49(8) μ_B до 2.09(8) μ_B . В позиции *A* наблюдает-

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки, координаты атома кислорода и магнитные моменты железа, никеля и марганца для исследуемых соединений ферритов

Серия	Средний размер гранул, μm	Параметр кубической ячейки a , Å	Координационный параметр атомов кислорода, x	Уточненная химическая формула ферритов	Средний магнитный момент на позицию A , μ_B	Средний магнитный момент на позицию B , μ_B
600НН	Спеченный керамический образец	8.4365(3)	0.252(3)	$(\text{Fe}_{0.404}^{2+}\text{Mn}_{0.16}^{2+}\text{Zn}_{0.436}^{2+})$ $[\text{Mg}_{0.404}^{2+}\text{Fe}_{1.596}^{2+}]\text{O}_4^{2-}$	1.21(6)	1.89(7)
700НМ	< 45	8.4804(3)	0.260(2)	$(\text{Fe}_{0.279}^{3+}\text{Mn}_{0.494}^{2+}\text{Zn}_{0.227}^{2+})$ $[\text{Mn}_{0.182}^{2+}\text{Fe}_{0.097}^{2+}\text{Fe}_{1.721}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	2.58(6)	2.49(7)
	100–200	8.4767(4)	0.260(2)	$(\text{Fe}_{0.225}^{3+}\text{Mn}_{0.548}^{2+}\text{Zn}_{0.227}^{2+})$ $[\text{Mn}_{0.128}^{2+}\text{Fe}_{0.097}^{2+}\text{Fe}_{1.775}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	2.64(6)	2.09(7)
1000НН	< 100	8.4224(3)	0.258(3)	$(\text{Fe}_{0.32}^{2+}\text{Zn}_{0.68}^{2+})$ $[\text{Ni}_{0.32}^{2+}\text{Fe}_{1.68}^{2+}]\text{O}_4^{2-}$	3.42(6)	1.46(7)
	100–200	8.4102(3)	0.258(3)	$(\text{Fe}_{0.32}^{2+}\text{Zn}_{0.68}^{2+})$ $[\text{Ni}_{0.32}^{2+}\text{Fe}_{1.68}^{2+}]\text{O}_4^{2-}$	2.08(6)	1.29(7)
	200–400	8.4103(3)	0.258(2)	$(\text{Fe}_{0.32}^{2+}\text{Zn}_{0.68}^{2+})$ $[\text{Ni}_{0.32}^{2+}\text{Fe}_{1.68}^{2+}]\text{O}_4^{2-}$	2.33(6)	1.24(7)
	400–1000	8.4185(4)	0.258(4)	$(\text{Fe}_{0.32}^{2+}\text{Zn}_{0.68}^{2+})$ $[\text{Ni}_{0.32}^{2+}\text{Fe}_{1.68}^{2+}]\text{O}_4^{2-}$	3.55(6)	1.28(7)
2000НМ	< 45	8.4689(2)	0.259(2)	$(\text{Fe}_{0.279}^{3+}\text{Mn}_{0.494}^{2+}\text{Zn}_{0.227}^{2+})$ $[\text{Mn}_{0.182}^{2+}\text{Fe}_{0.161}^{2+}\text{Fe}_{1.499}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	2.17(6)	2.52(7)
	80–200	8.4685(3)	0.259(3)	$(\text{Fe}_{0.279}^{3+}\text{Mn}_{0.494}^{2+}\text{Zn}_{0.227}^{2+})$ $[\text{Mn}_{0.182}^{2+}\text{Fe}_{0.161}^{2+}\text{Fe}_{1.499}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	2.06(6)	2.69(7)
	200–315	8.4702(2)	0.259(3)	$(\text{Fe}_{0.279}^{3+}\text{Mn}_{0.494}^{2+}\text{Zn}_{0.227}^{2+})$ $[\text{Mn}_{0.182}^{2+}\text{Fe}_{0.161}^{2+}\text{Fe}_{1.499}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	2.04(6)	2.73(7)
	315–500	8.4698(3)	0.259(3)	$(\text{Fe}_{0.279}^{3+}\text{Mn}_{0.494}^{2+}\text{Zn}_{0.227}^{2+})$ $[\text{Mn}_{0.182}^{2+}\text{Fe}_{0.161}^{2+}\text{Fe}_{1.499}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	2.19(6)	2.48(7)
	500–1000	8.4709(3)	0.259(3)	$(\text{Fe}_{0.279}^{3+}\text{Mn}_{0.494}^{2+}\text{Zn}_{0.227}^{2+})$ $[\text{Mn}_{0.182}^{2+}\text{Fe}_{0.097}^{2+}\text{Fe}_{1.721}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$	2.24(6)	2.65(7)

ся увеличение среднего значения магнитного момента с $2.58(7)\mu_B$ до $2.64(7)\mu_B$. В серии ферритов 1000НН наблюдается резкое уменьшение среднего значения магнитного момента M_A в позиции A и резкий их рост при высокой степени грануляции. В октаэдрическом кислородном окружении среднее значение магнитного момента M_B практически не изменяется (рис. 4, a). Для ферритов 2000НМ при увеличении размеров гранул наблюдается увеличение среднего магнитного момента M_A в позиции A , а потом резкое уменьшение при высокой степени грануляции (рис. 4, b). В позиции B наблюдается уменьшение среднего значения магнитного момента M_B , а потом резкий рост при высокой степени грануляции.

Такое поведение магнитных моментов может указывать на изменение доминантного механизма формирования магнитных свойств: с влияния кислородных вакансий для малых гранул до определяющего влияния перераспределения магнитных катионов между соответствующими кристаллографическими позициями A и B (табл. 2).

4. Заключение

В работе исследовано влияние размеров гранул порошков цинковых ферритов на их кристаллическую и магнитную структуру методом нейтронной дифрак-

ции. Полученные значения длин межатомных связей и средних магнитных моментов в различных кристаллографических позициях позволяют выявить предполагаемые структурные механизмы формирования магнитных свойств гранулированных ферритов. Предполагается, что при малых размерах гранул заметное влияние на магнитные свойства оказывают дефекты в кислородной подрешетке. А при увеличении средних размеров гранул перераспределение магнитных катионов между различными кристаллографическими позициями в кубической структуре становится доминирующим фактором при формировании магнитного упорядочения в гранулированных ферритах.

- [22] A.A. Birajdar, Sagar E. Shirsath, R.H. Kadam, S.M. Patange, D.R. Mane, A.R. Shitre. *International Scholarly Research Notices Ceramics*. (2012).
- [23] A.P. Kazin, M.N. Romyantseva, V.E. Prusakov, I.P. Suzdalev, A.M. Gaskov. *Inorg. Mater.* **48**, 5, 525 (2012).
- [24] A.K.M. Zakaria, M.A. Asgarb, S.-G. Eriksson, F.U. Ahmed, S.M. Yunus, H. Rundlöf. *J. Magn. Magn. Mater.* **265**, 3, 27 (2003).
- [25] С.Е. Кичанов, Е.В. Фролова, Г.П. Шевченко, Д.П. Козленко, А.В. Белушкин, Е.В. Лукин, Г.Е. Малашкевич, С.К. Рахманов, В.П. Глазков, Б.Н. Савенко. *ФТТ* **55**, 4, 745 (2013).

Редактор Ю.Э. Кутаев

Список литературы

- [1] R. Valenzuela. *Magnetic ceramics*. Cambridge University Press (2005). V. 4.
- [2] С.Л. Гинзбург. Необратимые явления в спиновых стеклах. Наука, М. (1989). 152 с.
- [3] И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер. Спиновые стекла. Знание, М. (1984). 215 с.
- [4] В.И. Белоконь, К.В. Нефедев, М.А. Савунов. *ФТТ* **48**, 9, 1649 (2006).
- [5] П.А. Кузнецов. Создание эффективных систем электромагнитной защиты на основе магнитомягких аморфных и нанокристаллических сплавов Со и Fe. Автореф. канд. дис. СПб. (2005).
- [6] Ю.И. Беспятых, Н.Е. Казанцева. *Радиотехника и электроника* **53**, 2, 168 (2008).
- [7] К.С. Голохваст, И.Э. Памирский. *Успехи наук о жизни* **3**, 3, 78 (2011).
- [8] Е.В. Гортер. *УФН* **57**, 2, 279 (1955).
- [9] В.А. Боков. *Физика магнетиков* // (2002).
- [10] S.M. Yunus, H.-S. Shim, C.-H. Lee, M.A. Asgar, F.U. Ahmed, A.K.M. J. *Magn. Magn. Mater.* **232**, 3, 121 (2001).
- [11] H.E. Moussaoui, R. Masroug, O. Mounkachi, M. Hamedoun, A. Benyoussef. *J. Superconduct. Nov. Magn.* **25**, 7 (2012).
- [12] Л.И. Королева, Д.М. Заширинский, Т.М. Хапаева, С.Ф. Маренкин, И.В. Федорченко, Р. Шимчак, Б. Крзуманска, В. Добровольский, Л. Киланский. *ФТТ* **51**, 2, 286 (2009).
- [13] K. Kamazawa, Y. Tsunoda, H. Kadowaki, K. Kohn. *Phys. Rev. B* **68**, 2, 024412 (2003).
- [14] Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров. *ФТТ* **43**, 1, 61 (2001).
- [15] Е.А. Жураковский, П.П. Киричок. *Электронные состояния в ферримагнетиках*. Наук. думка, Киев (1985).
- [16] S.M. Attia. *Egypt. J. Solids* **29**, 2, 329 (2006).
- [17] C. Rath, S. Anand, R.P. Das, K.K. Sahu, S.D. Kulkarni, S.K. Date, N.C. Mishra. *J. App. Phys.* **91**, 4, 2211 (2002).
- [18] Е.П. Найден, В.А. Журавлев, В.И. Игин, О.Г. Терехова, А.А. Магаева, Ю.Ф. Иванов. *ФТТ* **50**, 5, 857 (2008).
- [19] H. Shiiba, N. Zettsu, M. Nakayama, S. Oishi, K. Teshima. *J. Phys. Chem. C* **119**, 17, 9117 (2015).
- [20] Л.М. Летюк, В.Г. Костишин, А.В. Гончар. *Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники*. МИСиС. М. (2005).
- [21] J. Rodriguez-Carvajal. *Fullprof 2000: a program for Rietveld, profile matching and integrated intensity refinements for X-ray and neutron data*. (2000).