

05;12

Анализ фазовых переходов в разномасштабной атомной структуре при отжиге магний-цинковых ферритов

© З.А. Самойленко, Н.Н. Ивахненко

Донецкий физико-технический институт НАН Украины,
83114 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 4 февраля 2009 г.)

В результате исследования рентгеновских дифракционных картин от ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ выявлены разномасштабные структурные группы: с ближним, мезоскопическим и дальним атомным порядком. Показано, что для них характерны взаимосогласованные фазовые переходы типа порядок—беспорядок—порядок в процессе высокотемпературного отжига при $1280^\circ C$ (0.5–8 h) с максимальными изменениями структурных параметров.

PACS: 546.289.18

Введение

Магний-цинковые ферриты эффективно используются в электронной технике. Как показали ранние исследования многокомпонентных металлооксидных материалов [1–4], для их свойств важную роль играют концентрационные и структурные неоднородности мезоскопического масштаба, охватывающие пространство от десятков до сотен элементарных ячеек (кластеров) [5–7], формирующиеся в кристаллической структуре твердого раствора с дальним атомным порядком [8,9].

Материал и методика

С целью анализа указанных неоднородностей исследуемые нами ферриты $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ синтезировали по керамической технологии из соответствующей порошковой смеси оксидов магния, цинка и железа. Спекание спрессованных изделий осуществляли при $1280^\circ C$ на воздухе с последующим свободным охлаждением образцов. Ферриты различались временем отжига при $1280^\circ C$ от 0.5 до 8 h [2]. Для анализа атомной структуры дальнего и мезоскопического порядков были получены дифракционные картины от ферритов в $СгK_\alpha$ -излучения с V -фильтром фотометодом, чувствительным к регистрации диффузного рассеяния рентгеновских лучей слабой интенсивности.

Результаты и их обсуждение

Разномасштабный атомный порядок

Рентгеновские дифракционные картины всех исследованных образцов представляют собой результат наложения разных видов рассеяния рентгеновских лучей (рис. 1):

— узкие дифракционные линии получаются в результате дебаевского когерентного рассеяния от структурных групп с дальним атомным порядком в расположении;

— диффузные максимумы между дебаевскими линиями — результат когерентного диффузного рассеяния от кластеров с мезоскопическим атомным порядком;

— некогерентное диффузное рассеяние в виде фона, увеличивающегося с ростом угла Θ , — от неупорядоченно расположенных атомов междоузлийных и междоузлийных зон, с ближним атомным порядком.

Когерентное дебаевское рассеяние, формирующее узкие дифракционные линии, характеризует дальний атомный порядок феррита $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ как структуру шпинели типа $Fd3m$. Монотонный рост интенсивности фона наблюдается, когда ионы магния, цинка и железа изолированы друг от друга [1]. Усиление межионного взаимодействия в твердом растворе проявляется в формировании нового порядка в виде устойчивых флуктуаций концентрации и межатомных расстояний с формированием мезоскопических группировок (кластеров) [8,9] в матричной шпинельной структуре. На дифракционных картинах присутствие кластеров проявляется в виде когерентного диффузного рассеяния с расположением максимумов слабой интенсивности по закону Вульфа-Брэггов $2d \sin \Theta = n\lambda$ [10], что позволило провести структурный фазовый анализ кластеризованных образований и проследить за эволюцией атомного порядка в разномасштабных фракциях структуры ферритов при увеличении длительности высокотемпературного отжига. Показано, что в исследуемых образцах с увеличением времени отжига при $1280^\circ C$ имеет место немонокотное изменение кристаллографических параметров во всех разномасштабных структурных группах, чему и посвящена предлагаемая работа.

Области разупорядоченной структуры с ближним атомным порядком

Для анализа особенностей ближнего атомного порядка в областях с разупорядоченной структурой была проведена оценка интегральных интенсивностей некогерентного рассеяния в разновеликих интервалах углов Θ , выбранных в участках дифракционной кривой с малой

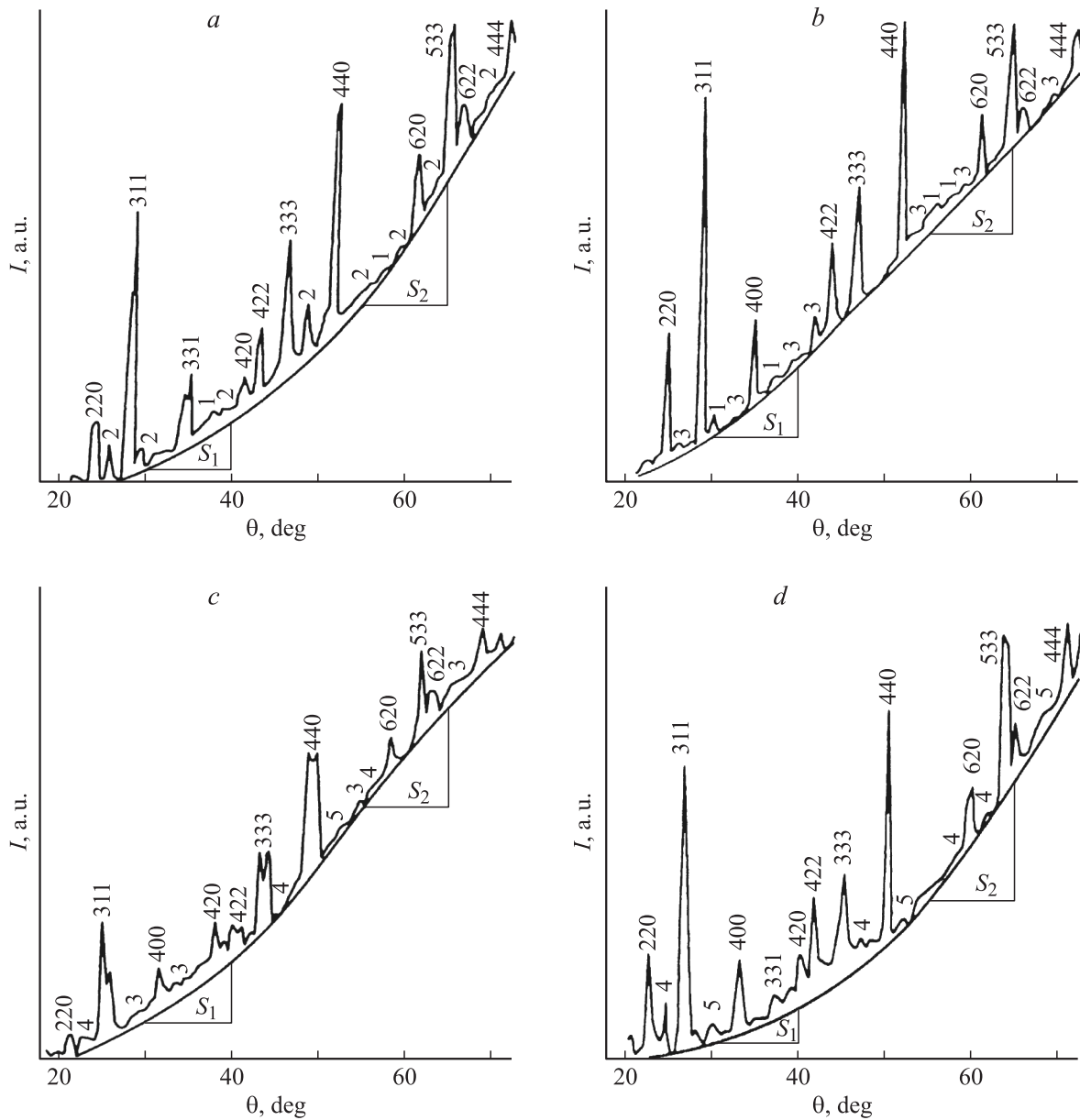


Рис. 1. Дифракционные картины рассеяния рентгеновских лучей от ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ с диффузными максимумами от кластеров: 1 — ZnO, 2 — $ZnFe_2O_4$, 3 — Fe_2O_3 , 4 — $MgFe_2O_4$, 5 — MgO. Образцы различаются временем отжига при $1280^\circ C$: $\tau = 0.5$ (a), 1 (b), 2 (c), 8 h (d).

и большой крутизной изменения фона (области S_1 и S_2 на рис. 1).

Противоположный ход кривых S_1 и S_2 в зависимости от времени отжига (τ) образцов (рис. 2) свидетельствует о различной реакции ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ на изменение времени высокотемпературного воздействия как со стороны матричной структуры (проявляется в интенсивности S_1 , измеряемой в области углов, близких к расположению наиболее ярких дебаевских линий от низкоиндексных кристаллографических плоскостей), так и со стороны кластеризованных группировок (проявляется в интенсивности S_2 , измеряемой в области больших углов Θ , для которых слабая заселенность высокоин-

дексных плоскостей более благоприятна для процессов кластерообразования).

Минимальные значения интенсивностей некогерентного рассеяния в области S_2 при одновременном максимальном рассеянии в S_1 , полученные для образцов с $\tau = 1$ h, означают, что при таком времени отжига в образцах ближний порядок в структуре высокоиндексных плоскостей (S_2) сильно искажен. При этом нарушения проявляются в виде беспорядочного смещения атомов из нулевых узлов плоскостей с большими (hkl), создавая локальный топологический кристаллографический беспорядок. В то же время в структуре низкоиндексных плоскостей (S_1) с малыми (hkl), напротив, атомный по-

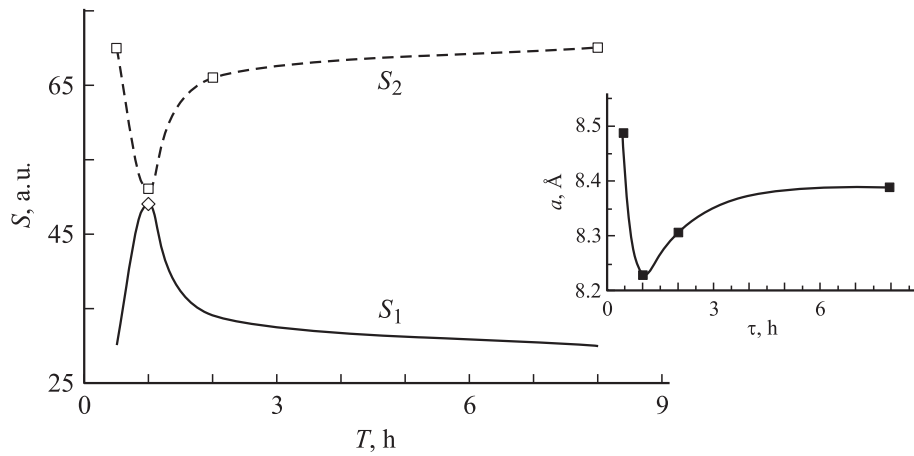


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности некогерентного рассеяния в равновеликих интервалах углов Θ , выбранных в участках дифракционной кривой с малой и большой крутизной изменения фона (области S_1 и S_2) от времени отжига образцов $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{Fe}_2\text{O}_4$. На вставке представлено изменение параметра решетки в зависимости от времени отжига.

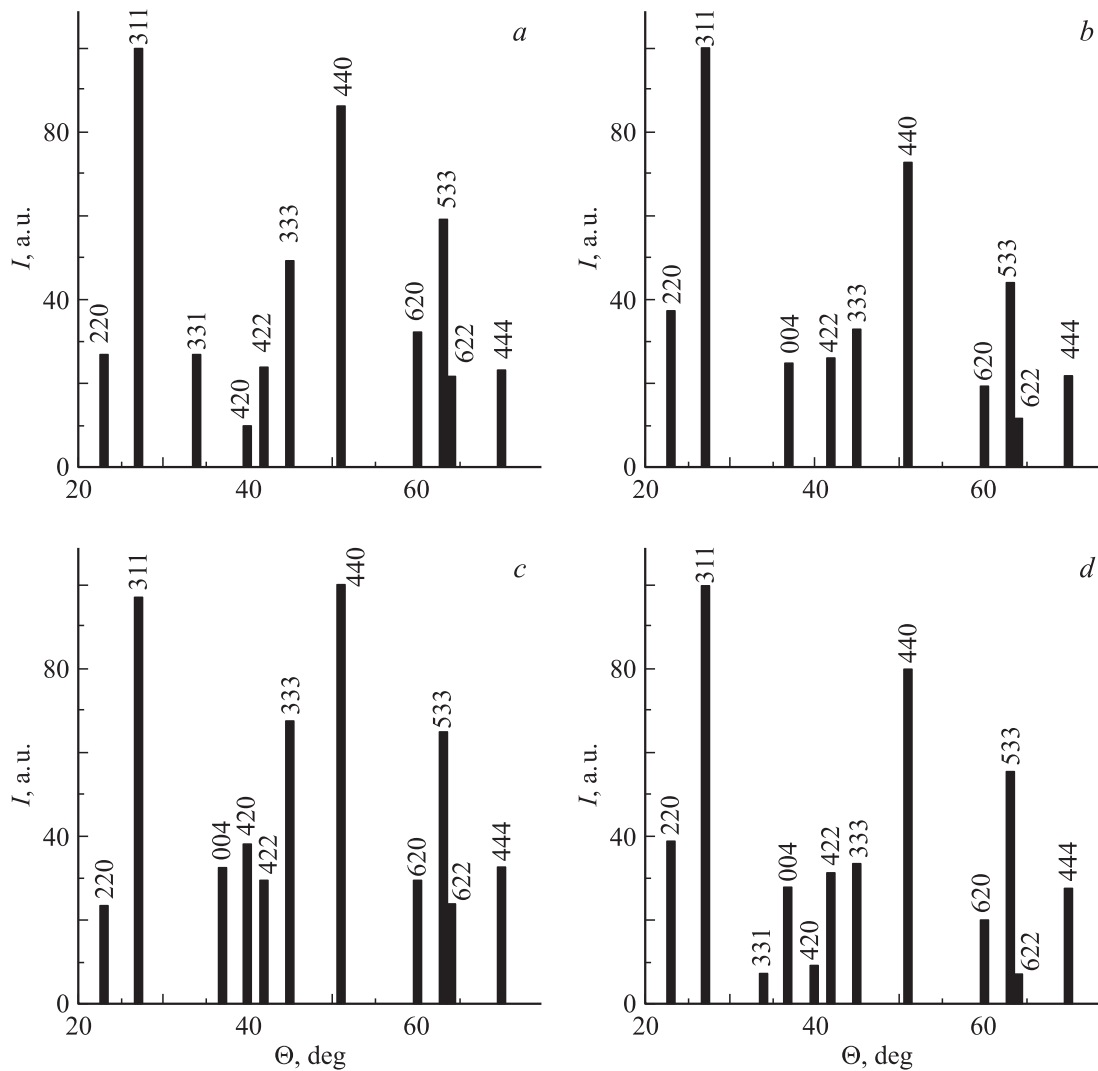


Рис. 3. Относительная интенсивность дебаевских линий на дифракционных картинах от ферритов $\text{Mg}_{0.54}\text{Zn}_{0.46}\text{Fe}_2\text{O}_4$, различающихся временем отжига: $\tau = 0.5$ (a), 1 (b), 2 (c), 8 h (d).

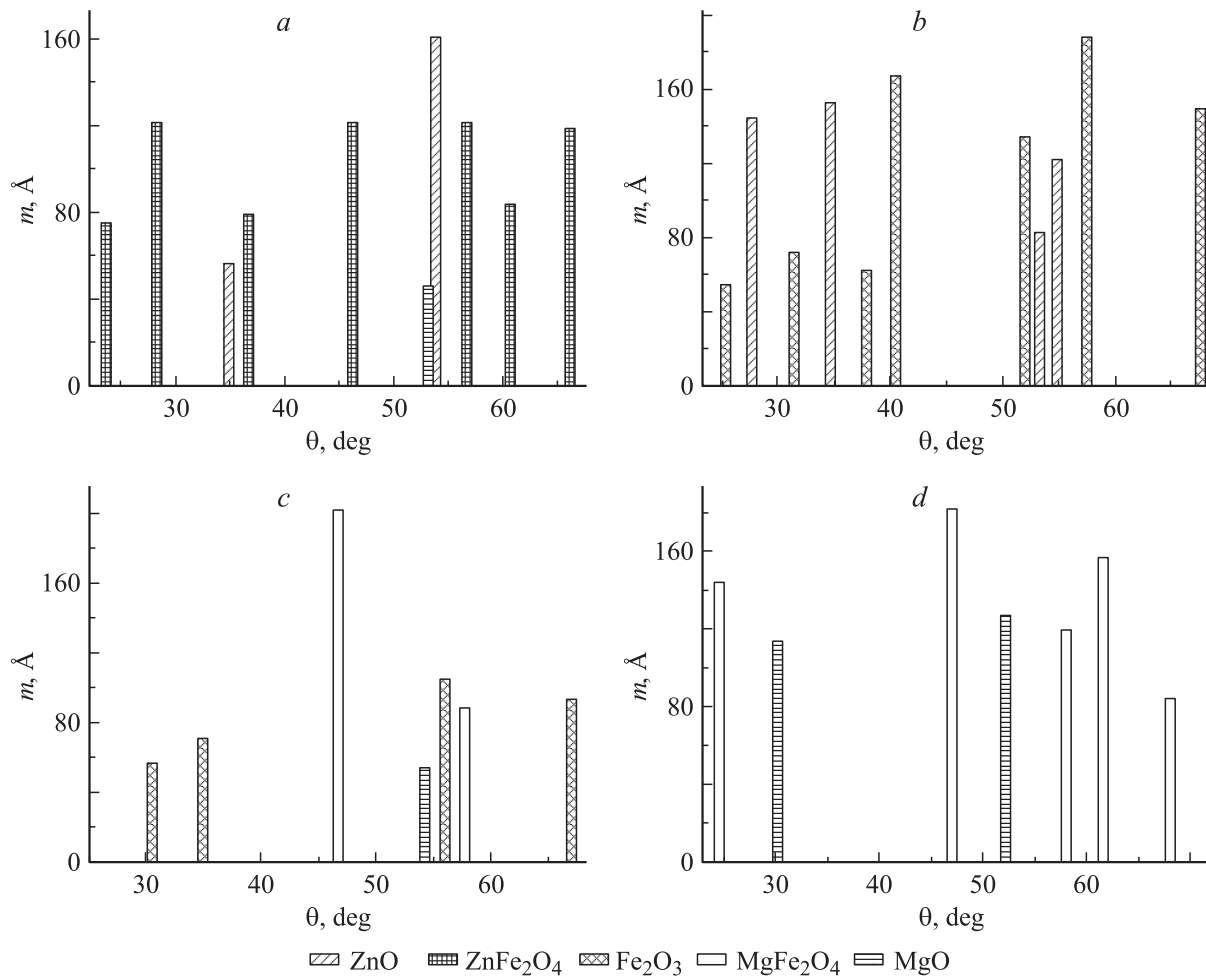


Рис. 4. Диаграммы изменения фазового состава и размеров кластеров в кристаллической структуре ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$, различающихся временем отжига: $\tau = 0.5$ (a), 1 (b), 2 (c), 8 h (d).

рядок характеризуется слабым разупорядочением. Данный результат показывает, что минимальное значение параметра решетки ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$, отожженных при $1280^\circ C$ в течение $\tau = 1$ h (показано на вставке к рис. 2), обусловлено упорядочением именно в семействе низкоиндексных плоскостей, поскольку в высокоиндексных плоскостях ближний атомный порядок испытывает разупорядочение.

Фазовый переход порядок-беспорядок в семействе высокоиндексных плоскостей с дальним атомным порядком

Результат рис. 2 указывает на локальный фазовый переход в атомной структуре ближнего порядка типа порядок–беспорядок в семействе высокоиндексных плоскостей, что должно проявиться, наряду с особенностями некогерентного рассеяния на рис. 2, также и в ослаблении интенсивности когерентного рассеяния от плоскостей с большими индексами (hkl) по сравнению с интенсивностью от плоскостей с малыми (hkl). Для

проверки данного предположения были проведены измерения интенсивности всех дебаевских линий для каждого образца, затем для каждой дифракционной картины. Интенсивность наибольшей величины нормировалась к 100.

Как можно видеть из рис. 3, a, b, интенсивность высокоугловых ($\Theta > 45^\circ$) дебаевских линий действительно значительно уменьшилась при увеличении времени отжига от 0.5 до 1 h, что подтверждает правильность высказанного предположения относительно локального нарушения дальнего атомного порядка в виде статистически беспорядочного смещения атомов из нулевых узлов в семействе плоскостей с большими индексами (hkl). Дальнейшее увеличение времени высокотемпературного отжига ($1280^\circ C$) сопровождается релаксацией структуры, о чем свидетельствует качественное выравнивание интенсивностей линий на рис. 3, a, c, d. При этом релаксационные процессы, снимающие локальную напряженность в структуре дальнего порядка, сопровождаются изменениями в атомной структуре мезоскопического масштаба, т. е. в кластерной группе.

Измерения размеров и фазового состава кластеров с мезоскопическим порядком

Как можно видеть из рис. 1, увеличение времени отжига ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ сопровождается различием ширины диффузных максимумов и их углового положения, характеризующих, как известно [2,8,9,11], изменения размеров и фазового состава кластеров, о чем свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа, представленные на рис. 4.

Как можно видеть из рис. 4, в начале высокотемпературного отжига ($\tau = 0.5$ h) при $1280^\circ C$ в составе ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ преобладает образование кластеров трехкомпонентной шпинельной структуры $ZnO \cdot Fe_2O_3$ и незначительной концентрации кластеров ZnO . Затем, при $\tau = 1$ h, идет упорядочение в кластерной структуре, проявляющееся в химическом разделении трехкомпонентных шпинельных группировок отдельно на ZnO и Fe_2O_3 (рис. 4, $\tau = 1$ h). С увеличением времени отжига до $\tau = 2$ h формируются кластеры с более устойчивой при высокой температуре шпинельной структурой $MgFe_2O_4$. Отдельные группировки кластеров Fe_2O_3 еще сохраняются, и появляется кластерная структура MgO . Длительный отжиг ($\tau = 8$ h) характеризуется качественными изменениями фазового состава кластеров. Как следует из рис. 4 при $\tau = 8$ h, в кристаллической структуре этих ферритов преобладают магнийсодержащие кластеры $MgFe_2O_4$ и увеличившиеся в размерах по сравнению с предыдущими отжигами кластеры MgO , однако уже нет первоначальных кластеров ZnO , а также и Fe_2O_3 .

Выводы

Исследована эволюция атомного порядка в кристаллической структуре ферритов $Mg_{0.54}Zn_{0.46}Fe_2O_4$ под влиянием высокотемпературного отжига при $1280^\circ C$ различной длительности ($\tau = 0.5-8$ h). Выявлены три структурные группы, различающиеся масштабом атомного порядка: кристаллическая с дальним, кластерная с мезоскопическим и разупорядоченная внутри- и межкристаллическая с ближним атомным порядком.

Показано, что во всех структурных группах при длительности отжига $\tau = 1-2$ h происходит фазовый переход типа порядок-беспорядок-порядок в виде нарушений ближнего порядка в семействе высокоиндексных плоскостей со смещением атомов из нулевых узлов решетки, что проявляется в увеличении интенсивности большеуглового некогерентного рассеяния рентгеновских лучей и ослаблении интенсивности когерентного рассеяния от высокоиндексных плоскостей. В кластерной структуре при этом происходит смена фазового состава цинксодержащих атомных группировок на магнийсодержащие.

Список литературы

- [1] Самойленко З.А., Пащенко В.П., Абрамов В.С., Ивахненко Н.Н. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 8. С. 1496–1502.
- [2] Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пащенко В.П., Копеев О.В., Остафийчук Б.К., Гасюк И.М. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 3. С. 83–86.
- [3] Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 7. С. 8–15.
- [4] Самойленко З.А., Абрамов В.С., Ивахненко Н.Н. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 10. С. 1846–1851.
- [5] Самойленко З.А., Пушенко Е.И., Ивахненко Н.Н., Варюхин В.Н., Шемченко Е.И. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 8. С. 132–135.
- [6] Самойленко З.А., Пушенко Е.И., Ивахненко Н.Н., Варюхин В.Н., Прудников А.М., Шалаев Р.В. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 57–62.
- [7] Самойленко З.А., Пушенко Е.И., Ивахненко Н.Н., Шкуратов Б.Е., Варюхин В.Н. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 3. С. 96–102.
- [8] Архаров В.И., Самойленко З.А., Пащенко В.П., Пушенко Е.И., Винтоняк В.М., Нестеров А.М. // Неорг. матер. 1993. Т. 29. № 6. С. 827–830.
- [9] Кривоглаз М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. К.: Наук. думка, 1984. 281 с.
- [10] Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М.: Наука, 1957. 518 с.
- [11] Китайгородский Л.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: Наука, 1952. 588 с.