

УДК 621.318

Б.К. Остафійчук<sup>1</sup>, І.М. Гасюк<sup>1</sup>, О.В. Копаєв<sup>1</sup>, В.М. Надутов<sup>2</sup>, Л.С. Яблонь<sup>1</sup>  
**Вплив незначних катіонних заміщень на магнітну  
мікроструктуру магній-цинкових феритів**

<sup>1</sup>Прикарпатський університет ім. В. Стефаника,  
вул. Шевченка 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76000,  
<sup>2</sup>Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36, м. Київ, Україна

На основі даних термомагнітних вимірювань та мессбауєрівської спектроскопії побудовано модель магнітної мікроструктури магній-цинкового фериту. Показано вплив катіонних заміщень на характер локалізованих магнітних станів у фериті. При стехіометричному складі фериту локалізовані магнітні стани ідентичні між собою, а ферит є однорідною магнітною системою.

**Ключові слова:** магній-цинкові ферити, мессбауєрівська спектроскопія.

*Стаття постуила до редакції 17.05.2001; прийнята до друку 30.05.2001*

## I. Вступ

Магній-цинкові ферити є перспективними магнітними матеріалами, які завдяки своїй дешевизні та доступності сировинної бази добре зарекомендували себе як якісні замітники більш дорогих та дефіцитних нікель-цинкових та марганець-цинкових феритів.

Промисловий синтез магній-цинкових феритів за традиційною керамічною технологією із використанням порошків оксидів металів призводить до незначних відхилень у складі шихти, пов'язаних із порушенням масових відношень вихідних компонент у порівнянні із традиційним складом, коли кількість магнітних катіонів ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) у структурі вдвічі перевищує кількість немагнітних катіонів ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), що у кристалографічному плані є фактично взаємозаміщенням катіонів у шпінельній структурі. Такі відхилення впливають як на кристалографічні особливості будови та електронну структуру іонів, що входять у структуру [1], так і на магнітні макропараметри фериту. Процес синтезу

магній-цинкових феритів носить гетерогенний характер [2], що проявляється в утворенні зародків гомогенізації і подальшому зростанню окремих областей гомогенності за рахунок дифузії катіонів. Це приводить до утворення особливої магнітної структури фериту, яка, належить до частково розвпорядкованих магнітних систем [3], тобто до утворення у шпінельній гратці фериту кристалографічно-еквівалентних локальних магнітних областей із властивими їм магнітними параметрами. Метою даної роботи є виявлення характеру магнітного розвпорядкування в магній-цинковому фериті та впливу незначних катіонних взаємозаміщень на магнітну мікроструктуру системи.

## II. Об'єкти дослідження та методика експерименту

У роботі досліджувався ферит загального

Таблиця 1

Ступінь оберненості  $\epsilon$  (кількість іонів  $Fe^{3+}$  у тетра-підгрупці на формульну одиницю), вміст  $k$  іонів  $Fe^{2+}$  (на формульну одиницю) та параметри ґраток  $a$  феритів системи  $(Mg_{1-x}Zn_x)_{1-y}Fe_{2+z}O_4$ .

Зразок→	y=0				y=-0.048		y=0.053	
	x=0.44	x=0.46	x=0.48	x=0.50	x=0.44	x=0.50	x=0.44	x=0.50
$\epsilon$	0.414	0.396	0.378	0.360	0.425	0.402	0.398	0.320
$a, \text{Å}$	8.4172	8.4181	8.4190	8.4197	8.4167	8.4203	8.4154	8.4179
$k$	0.088	0.089	0.094	0.092	0.098	0.103	0.106	0.110

складу  $(Mg_{1-x}Zn_x)_{1-y}Fe_{2+z}O_4$  (табл. 1) [1], синтезований за традиційною керамічною технологією [4] із суміші порошків оксидів металів. Синтез здійснювався у два етапи: попередній ізотермічний відпал при  $950^\circ\text{C}$  на протязі 5 год та завершальне спікання при температурі  $1280^\circ\text{C}$  в атмосфері повітря з повільним охолодженням зразків.

Мессбауерівські спектри поглинання  $Fe^{57}$  отримані з використання радіоактивного джерела  $\gamma$ -квантів  $Co^{57}$  активністю  $50\text{mCi}$  у матриці хрому. Розрахунок параметрів мессбауерівських спектрів здійснювався із використанням універсальної мессбауерівської комп'ютерної програми UNIVEM (версія 3.0). Принципи розділення експериментального спектра на компоненти визначалися шпінельною структурою фериту та релаксаційним характером спектрів при кімнатній температурі [5,6].

Вимірювання термічної залежності початкової магнітної проникності  $\mu$  проводилось при допомозі спеціально розробленого термоіндукційного датчика, що забезпечував максимальний тепловий контакт із зразком. Вимірювання температури та індуктивності з метою підвищення точності здійснено чотиризондовим методом. Була передбачена також нейтралізація дії на датчик полів розмагнічування зразка. Нагрів здійснювався в екранованій від зовнішніх електромагнітних полів камері з регульованою швидкістю нагріву. Калібрування – за температурою і за тепловою інерційністю системи: температурного гістерезису індуктивності  $L$  при нагріві і охолодженні не спостерігалось.

Диференціальні криві  $\mu(T) = \frac{d\mu}{dT}$

отримували комп'ютерною обробкою за ітераціями по Лагранжу.

### III. Результати експерименту та їх обговорення

На диференціальних кривих  $-\frac{d\mu}{dT} = -\frac{d\mu}{dT}(T)$  (рис. 1) залежності магнітної проникності від температури помітні температурні ефекти у вигляді піків, наявність яких необхідно пов'язати із фазовими переходами II-го роду, якими, в даному випадку, можуть бути тільки переходи феромагнетик-парамагнетик у точці Кюрі [7,8]. При підвищенні температури система переходить у парамагнітний стан поступово,

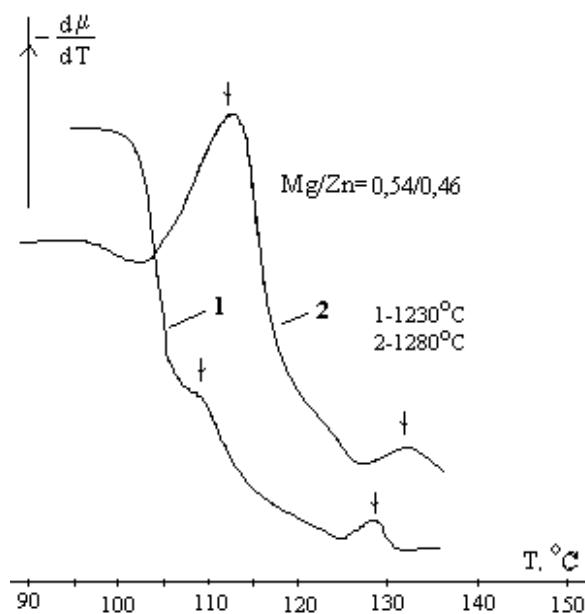


Рис.1. Температурна залежність першої похідної магнітної проникності магній-цинкових феритів.

неорганізовано, у два етапи, на що вказує наявність двох характеристичних точок на кривих. Для зразка, спеченого при високій температурі (крива 1) критичні точки фериту зсуваються в область високих температур відносно відповідних для зразка, спеченого при нижчій температурі (крива 2), однак точки перегину (горизонтальні ділянки на кривих) на температурній шкалі залишаються в незмінному положенні в районі 110-120 °С. Поняття температури Кюрі у таких системах втрачає свій фізичний зміст, оскільки магнітний порядок у системі зникає поетапно, неорганізовано. За сучасною термінологією, у магнітних структурах виникають локалізовані неупорядковані стани [3]. Оскільки у шпінельних антиферромагнетиках міжпідграткові взаємодії домінують над внутріпідгратковими [9], розглянемо оточення із шестірки ближніх сусідів октаедричного (В) атома, що знаходяться в тетраедричній (А) підгратці.

Для впорядкованого фериту виконується біноміальний закон розподілу числа магнітних сусідів [10]. Для опису частково

розвпорядкованої системи, згідно наявності двох характеристичних областей на кривих рис. 1, необхідно ввести два таких закони розподілу, що відповідають феритам двох складів.

З метою перевірки такої гіпотези проводились мессбауерівські дослідження.

На рис. 2 приведені мессбауерівські спектри магній-цинкових феритів досліджуваних зразків, зняті при кімнатній температурі. Комп'ютерною обробкою у кожному спектрі виділено один парамагнітний дублет та три релаксаційні секстиплети, один з яких утворений атомами заліза у тетрапозиціях (А), два інші – в октапозиціях (В1 і В2) з кількістю магнітних сусідів у ближніх тетрапідгратках 3 або 4 та 5 або 6 відповідно. Парамагнітний дублет утворений атомами заліза із В-позицій з числом магнітних сусідів меншим трьох. Значення ефективних магнітних полів  $H_{eff}$  та інтегральна інтенсивність парамагнітного дублету проілюстровані у табл. 2.

Представимо досліджувані ферит у вигляді двох компонент – магній-цинкових

Таблиця 2

Параметри мессбауерівських спектрів феритів  $(Mg_{1-x}Zn_x)_{1-y}Fe_{2+z}O_4$ 

Параметр формули		Поля на ядрах, кЕ			% Doublets
y	X	B1	B2	A	
-0,048	0,44	337	293	184	15,1
	0,50	374	293	173	15,4
0	0,44	390	329	214	11,4
	0,46	375	325	212	14,8
	0,50	359	321	190	16,2
0,053	0,44	402	344	224	8,5
	0,48	394	330	215	10,9
	0,50	335	297	186	15,9
Похибка	±5				±0,5

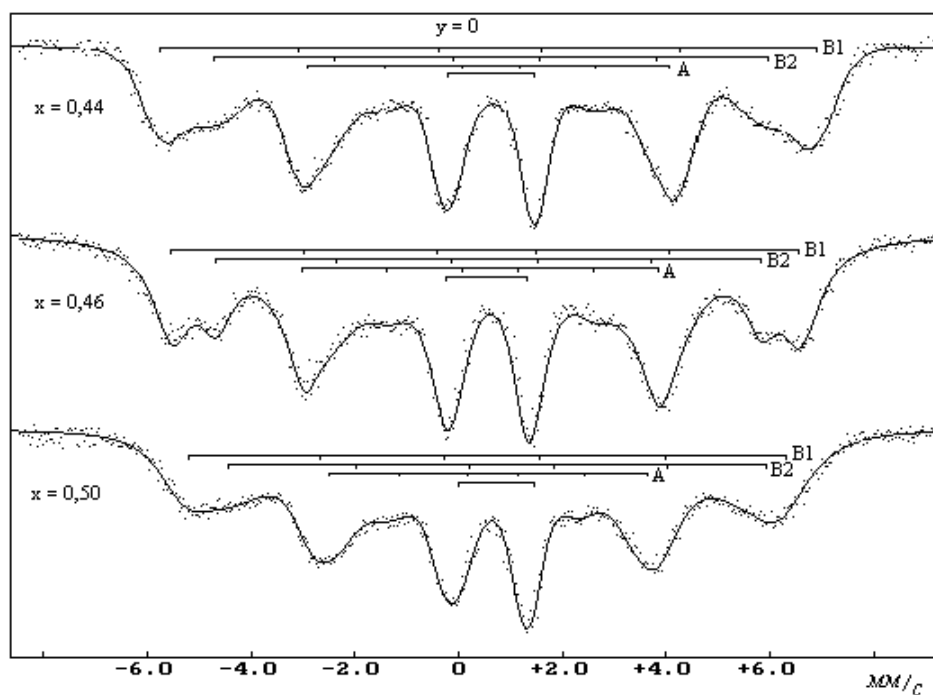


Рис. 2 а. Мессбауерівські спектри стехіометричних зразків магній-цинкових феритів

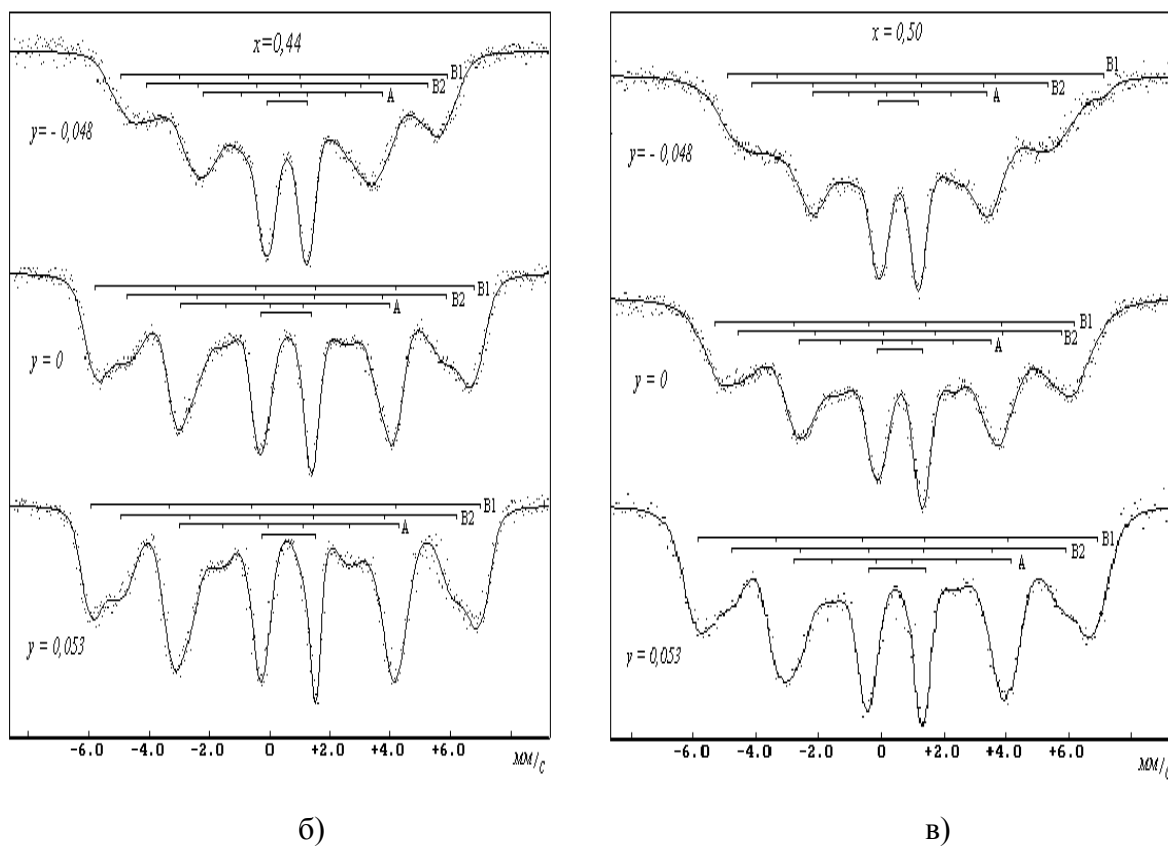
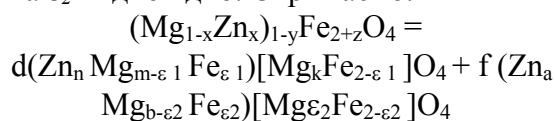


Рис.2.б,в. Мессбауерівські спектри катіон-заміщених зразків магній-цинкових феритів

феритів, вміст яких на формульну одиницю становить  $d$  та  $f$ , а ступені оберненості –  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_2$  відповідно. Отримаємо:



Приведене представлення є необхідним і з позиції катіонного розподілу, оскільки інтегральні інтенсивності компонент спектра, що визначають локалізацію іонів заліза в окта- та тетравузлах, не є пропорційними до кількості атомів заліза у відповідних позиціях (табл. 1).

Оскільки вклад в інтегральні інтенсивності мессбауерівських спектрів вносять атоми  $\text{Fe}^{57}$ , що знаходяться у відповідних кристалографічних позиціях шпінелі обидвох компонент формульного представлення, то із значень інтегральних інтенсивностей, ступені оберненості, параметрів рівняння хімічного складу та законів біноміального розподілу катіонів у підгратках обидвох компонент можна записати:

$$\begin{cases} S_{B1} = f(2 - \varepsilon_2)P_{f_5} + d(2 - \varepsilon_1)P_{d_5} \\ S_{B2} = f(2 - \varepsilon_2)P_{f_3} + d(2 - \varepsilon_1)P_{d_3} \\ S_A = f \cdot \varepsilon_2 + d \cdot \varepsilon_1 \\ S_p = f(2 - \varepsilon_2)P_{f_p} + d(2 - \varepsilon_1)P_{d_p} \end{cases}$$

де  $S_{B1}, S_{B2}, S_A$  – інтегральні інтенсивності секстиплетів;  $S_A$  – інтегральна інтенсивність парамагнітного дублету;  $P_{f_3}, P_{d_3}$  – імовірність ближнього оточення 5 і 6 магнітних атомів октаедричного атома заліза обидвох феритів;  $P_{f_3}, P_{d_3}$  – імовірність ближнього оточення 3 і 4 магнітних

атоми;  $P_{f_p}, P_{d_p}$  – імовірність оточення менше ніж трьома магнітними атомами кожного октаатома заліза.

Для впорядкованих феритів імовірності  $P_f, P_d$  ближнього оточення октаатомів розраховували за законом біноміального розподілу [11] із врахуванням структурних формул фериту, визначених нами раніше (табл. 2) [1].

Знайдені множини значень величин  $f$  та  $d$  нормуються відповідно до коефіцієнтів хімічної формули фериту.

У табл. 3 приведено результати обчислення параметрів  $f, d, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ .

Згідно застосованої моделі інтерпретації мессбауерівських спектрів, зростання інтегральної інтенсивності парамагнітного дублету при збільшенні параметра  $x$  при незмінних значеннях у викликане появою додаткових нееквівалентних положень атомів заліза із малим числом магнітних сусідів у тетра-положеннях за рахунок зменшення значення ступені оберненості і відповідно числа іонів заліза у тетра-позиціях. За результатами розрахунків параметрів виявлених магнітних компонент у структурі фериту, при стехіометричному у катіонному відношенні складі ( $y = 0$ ) заміщення іонів  $\text{Mg}^{2+}$  на іони  $\text{Zn}^{2+}$  і викликане ним зниження ступеня оберненості [1] призводить до зменшення вмісту  $f$  магнітної фази Mg-Zn- фериту із великим значенням ступеня оберненості  $\varepsilon_2$ , причому величина  $\varepsilon_2$  теж зменшується від 0,45 до 0,36 при зростанні  $x$  і при  $x = 0,50$  стає рівною значенню ступеня оберненості

Таблиця 3

Склад компонент розкладу катіон-заміщених магній-цинкових феритів.

Параметр	Значення коефіцієнтів у формулі				
	$d(\text{Zn}_n \text{Mg}_{m-\varepsilon_1} \text{Fe}_{\varepsilon_1})[\text{Mg}_k \text{Fe}_{2-\varepsilon_1}] \text{O}_4 + f(\text{Zn}_a \text{Mg}_{b-\varepsilon_2} \text{Fe}_{\varepsilon_2})[\text{Mg}_{\varepsilon_2} \text{Fe}_{2-\varepsilon_2}] \text{O}_4$				
$y$	$x$	$d$	$\varepsilon_1$	$f$	$\varepsilon_2$
0	0,44	0,86	0,41	0,14	0,45
	0,46	0,89	0,39	0,11	0,44
	0,48	0,91	0,37	0,09	0,41
	0,50	0,94	0,36	0,06	0,36
-0,048	0,44	0,71	0,37	0,29	0,56
	0,50	0,77	0,36	0,23	0,52
0,053	0,44	0,93	0,39	0,07	0,45
	0,50	0,98	0,26	0,02	0,32

$\epsilon_1$  другої магнітної компоненти, вміст якої складає  $d$ . При досягненні відношення  $\frac{n_{Zn}}{n_{Mg}} = 1$  виділені локальні стани ідентичні між собою як у кристалографічному, так і магнітному відношенні, катіони у шпінельній структурі локалізовані у підгратках згідно статистичного розподілу.

Розглянемо поведінку магнітних характеристик при взаємних заміщеннях катіонів.

Оскільки температура Кюрі [2] та початкова магнітна проникність Mg-Zn-фериту залежать від його ступені оберненості  $\epsilon$ , причому,

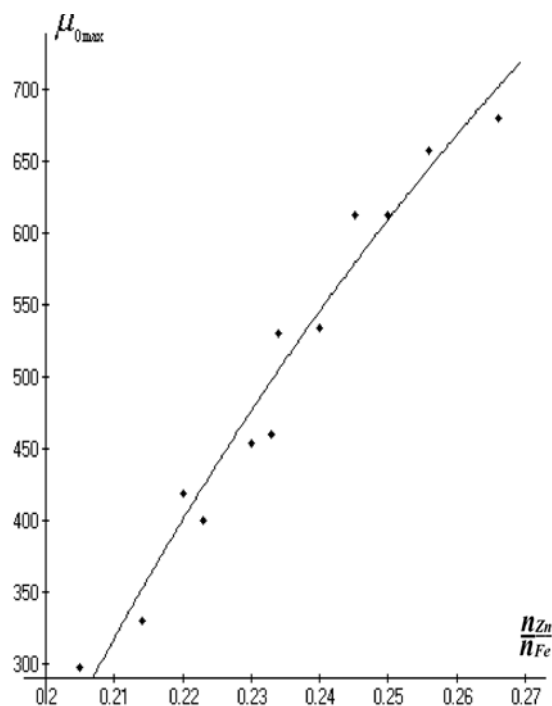
$$T_k(\epsilon) = (453\epsilon + 275) \text{ K},$$

то зразки із високим значення  $\epsilon$  матимуть вище значення  $T_k$ . Зразки із вищим значенням  $T_k$  мають нижче значення максимальної магнітної проникності при наближенні до температури парамагнітного фазового переходу [2]. Тоді із зростанням  $x$  вмісту цинку у зразках підвищення значення  $d$  та зменшення вмісту магнітної компоненти  $f$ , а також зменшення їх ступеня оберненості ( $\epsilon_1$  та  $\epsilon_2$ ) викликає відповідне зростання максимального значення  $\mu$  і значне зниження температури Кюрі, чим пояснюється температурний хід кривих  $\mu = \mu(T)$ .

Для зразків, у яких є надлишкова кількість магнітних катіонів у порівнянні з немагнітними ( $y > 0$ ) спостерігається зниження ступені оберненості у порівнянні із стехіометричними (табл. 2), що на перший погляд є парадоксальним явищем, оскільки зниження вмісту цинку приводить при стехіометрії до зростання  $\epsilon$ . Розрахунки із інтегральних інтенсивностей месбауєрівських спектрів (табл. 3) свідчать про значне зниження параметра  $f$  у порівнянні із зразками при  $y = 0$ , що також підтверджує зниження загальної ступені оберненості  $\epsilon$ , оскільки  $\epsilon = f\epsilon_1 + d\epsilon_2$ . Проте при такому заміщенні появляється додаткова кількість двовалентних іонів заліза, які локалізуються у октапідгратці і тим самим знижують ступінь оберненості, що приводить і до зростання  $\epsilon_1$  та зниження  $\epsilon_2$ . В межах цієї нестехіометрії зберігається спостережувана

тенденція зміни вмісту і параметрів магнітних компонент при зміні  $x$  та залежність від їх співвідношення ходу кривих  $\mu_0 = \mu_0(T)$ .

Немагнітні заміщення катіонів у Mg-Zn-фериті викликають зростання вмісту локальних станів  $f$  із високим значенням ступені оберненості  $\epsilon_2$ , що приводить і до зростання величини  $\epsilon$ . Температура Кюрі відповідно зростає при зменшенні значень початкової магнітної проникності. Крива залежності магнітної проникності від відносного вмісту цинку у зразках (рис. 3) є результатом дії механізмів, пов'язаних із співвідношенням складу і структурних властивостей локальних впорядкувань у частково розупорядкованій шпінелі магній-цинкового фериту.



**Рис. 3.** Залежність початкової магнітної проникності магній-цинкових феритів від відносного вмісту атомів цинку у шпінельній структурі.

Зменшення локальних магнітних полів на ядрах заліза при зростанні вмісту цинку обумовлене в першу чергу ефектами міжатомних відстаней, а отже і відстаней, на яких здійснюються надобмінні взаємодії. Зростання сталої гратки (табл. 2) при заміщенні на  $Zn^{2+}$  магнітних чи немагнітних

атомів викликає відповідне зменшення величини  $N_{\text{eff}}$ .

#### IV. Висновки

Застосування аналізу інтегральних інтенсивностей компонент мессбауєрського спектра дозволило підтвердити існування в магній-цинковому фериті часткових розупорядкувань у катіонних підгратках шпінелі, що визначаються

відхиленнями від біноміального закону розподілу катіонів і наявністю двох типів локальних впорядкувань. Основні магнітні характеристики фериту є результатом суперпозиції параметрів локалізованих магнітних станів в однофазній у кристалографічному відношенні шпінельній структурі. Зроблено висновки про характер впливу заміщення як магнітних, так і немагнітних катіонів на розупорядкування магнітної структури.

- [1] В.К. Ostafiychuk, O.V. Kopayev, I.M. Gasyuk. Calculation of cation distribution in non-stoichiometric magnesium-zinc ferrites using X-ray diffraction method // *Functional Materials*, **6**(4), pp.686-690 (1999).
- [2] Н.В. Пушкарев. *Кинетика перераспределения катионов по подрешеткам твердых растворов магний-цинковых ферритов в зависимости от состава и условий термообработки*. Автореф. дисс. к.ф.-м.н. Минск, (1987).
- [3] J.L. Dormann, M. Nogues. Magnetic structures of substituted ferrites // *J. Phys.: Condens.Matter*, **2**, pp. 1223-1237 (1990).
- [4] А.с. №1055278 (СССР). *Магний-цинковый феррит* / Бугай П.М., Копаев А.В., Федосеева Т.С.
- [5] С.М. Srivastava, S.N. Shringi, R.G. Srivastava. Mossbauer study of relaxation phenomena in zinc-ferrous ferrites // *Physical Review B*, **5**(5), pp. 2041-2050 (1976).
- [6] R.G. Kulkarni, H.H. Joshi. The magnetic properties on the Mg-Zn ferrite system by Mossbauer spectroscopy // *Solid State Communications*, **53**(11), pp. 1005-1008 (1985).
- [7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика. Т.III. Электродинамика сплошных сред*. «Наука», М., 624с. (1982).
- [8] Н.В. Пушкарев. *Кинетика перераспределения катионов по подрешеткам твердых растворов магний-цинковых ферритов в зависимости от состава и условий термообработки*. Автореф. дисс. к.ф.-м.н. Минск, (1987).
- [9] *Ферримагнетизм*. Под ред. К.П. Белова и Ю.Д. Третьякова М.: Изд. Моск.ун-та, 208с. (1975)
- [10] М.А. Amer. Mossbauer, Infrared and X-Ray Studies of the Mn-Zn Ferrites // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **151**(1), pp. 205-214 (1995).
- [11] Р.К. Губайдуллин, Ш.Ш. Башкиров, Т.Г. Аминов, Р.А. Садыков. Гамма-резонансная спектроскопия твердых растворов  $Zn_{1-x}Fe_xCr_2Se_4$  // *Неорган. матер.*, **34**(6), сс. 665-668 (1998).

В.К. Ostafiychuk<sup>1</sup>, I.M. Gasyuk<sup>1</sup>, O.V. Kopayev<sup>1</sup>, V.M. Nadutov<sup>2</sup>, L.S. Yablon<sup>1</sup>

### Influence of Neglegable Cationic Substitutions on Magnesium - Zinc Ferrites Magnetic Microstructure

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian University,  
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,

<sup>2</sup>Kurdyumov metall-physics Institute NAS Ukraine,  
Av. Acad. Vernadskiy, 36, Kyiv, Ukraine

On the basis of given of thermomagnetic measurements and mossbauer spectroscopy the model of magnetic microstructure of magnesium-zinc ferrite is constructed. The influence of cation replacements with character of the located magnetic condition is shown. At stoichiometric structure of ferrite the located magnetic condition are identical among themselves, and the ferrite is by homogeneous magnetic system.