

УДК 621.318+537.6

О.В.Копаєв, Б.К. Остафійчук, М.О.Бакума, І.М.Гасюк

Структурні дослідження нікель-цинкових феритів, отриманих методом дошихтування

*Прикарпатський університет імені Василя Стефаника,
Шевченка, 57, Івано-Франківськ, Україна*

Рентгеноструктурним і мессбауерівським методами досліджена кристалічна і магнітна структура нікель-цинкових феритів, отриманих за керамічною технологією, удосконаленою шляхом використання допірування основним компонентом – оксидом цинку. Вперше показано, що метод дошихтування дозволяє підвищити однорідність структури і тим самим покращити магнітні параметри феритів. Розроблена модель магнітної структури феритів дозволяє по величині ефективного магнітного поля визначити концентрацію немагнітних атомів. Отримані значення хімічних зсувів вказують на зростання концентрації катіонних вакансій в октаедричній підрешітці при дефіциті іонів цинку у складі фериту.

Ключові слова: нікель-цинковий ферит, рентгеноструктурний аналіз, мессбауерівська спектроскопія, шпінель, дошихтування, керамічна технологія.

Стаття поступила до редакції 10.10.2002; прийнята до друку 11.12.2002.

I. Вступ

З метою отримання стабільних магнітних характеристик при синтезі феритів керамічним методом нерідко використовується особливий технологічний прийом – дошихтування (введення однієї із основних компонент у дві стадії: однієї частини разом з рештою основних компонент, а невеликої кількості – після проведення попередньої термообробки) [1]. При цьому відбувається допірування фериту основною компонентою. Якщо компонентою дошихтування є оксид цинку, а матриця – нікель-цинковий ферит з дефіцитом цинку, який рівний кількості добавки, то, на перший погляд, властивості після дошихтування не повинні змінюватися. Проте, як показують дослідження, при дошихтуванні змінюється мікроструктура зразка, що, на думку деяких авторів [1,2], і є причиною покращення магнітних параметрів феритів. Але імовірно неоднорідності, що їх слід очікувати у магнітній та кристалічній структурі таких матеріалів, досі не досліджувались. В даній публікації на прикладі нікель-цинкового фериту зроблена спроба виявити найбільш імовірні причини покращення контрольованих параметрів синтезованих зразків при застосуванні дошихтування.

У роботі синтезувались ферити номінальних складів NiFe_2O_4 , $\text{Zn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ і $\text{Zn}_{0.24}\text{Ni}_{0.76}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Всі зразки отримані за традиційною керамічною технологією, причому при синтезі феритів із вмістом цинку застосовувалось дошихтування 1,8 % оксиду

цинку ZnO . Всі зразки виготовлялися у вигляді кілець товщиною 3 мм. Спикання – при температурі 1250°C на протязі 6-ти годин. Для співставлення структурних і магнітноструктурних особливостей використовувались методи рентгеноструктурного аналізу і мессбауерівської спектроскопії.

II. Рентгеноструктурні дослідження

Рентгеноструктурні дослідження проводились за стандартною методикою на дифрактометрі загального призначення ДРОН-3 у неперервному режимі з використанням $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ – випромінювання для забезпечення максимальної чутливості у відношенні фазового складу зразків. Особливість зйомки полягала у підготовці до аналізу проб двох типів: 1) монолітна проба, що являла собою сам зразок із вибраною найбільш плоскою ділянкою (полікристали із діаметром зерна 3-5 мкм із відсутньою текстурою); 2) порошкова проба-відбивач, яка виготовлялася за стандартною методикою шляхом помолу всього сердечника без доступу повітря. Усереднене значення параметра кристалічної ґратки шпінелі визначали за формулою:

$$a = \frac{d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{\lambda / 2 \sin \vartheta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

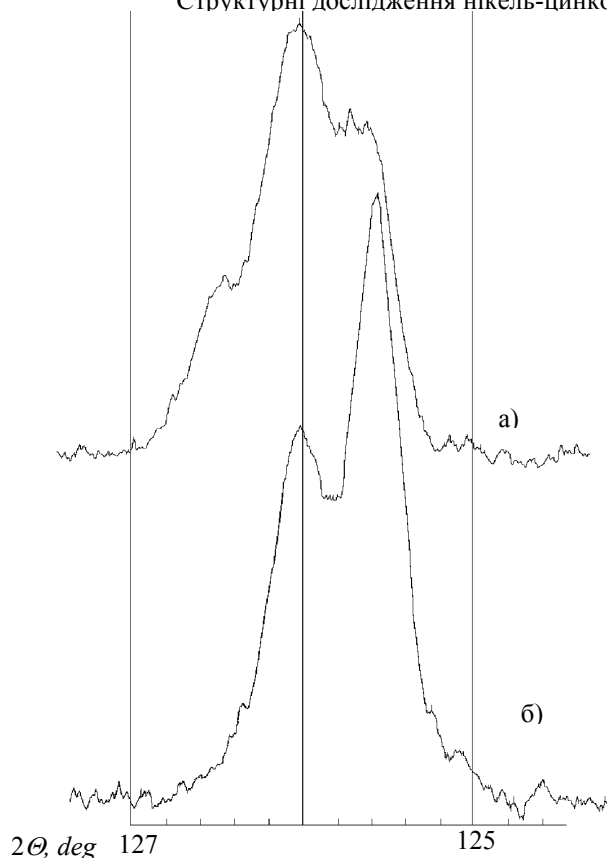


Рис. 1. Лінії рентгенівської дифракції (553) Ni-Zn – фериту без дошихтування від поверхні монолітного зразка (а) і від усередненого порошка (б).

Значення параметрів кристалічних ґраток співіснуючих шпінельних фаз представлені у таблиці 1. Аналіз всієї дифрактограми показує, що на дифрактограмі накладені дифракційні рефлекси від двох співіснуючих шпінельних фаз. Башкіров із співробітниками виявляли у такій системі декілька феритових фаз [3], які при тривалій високотемпературній витримці розчиняються одна в одній і взаємодіють з утворенням фериту змінного складу. На рис.1 представлено фрагмент дифрактограми із характерним інтенсивним напливом зі сторони малих кутів. Ми вважаємо, що на поверхні спеченого зразка, отриманого за традиційною керамічною технологією, утворюється фаза дефектного фериту, тобто відбувається процес, протилежний до описаного Башкіровим. Наявність цієї фази і відповідає за виникнення вказаного напливу. Параметр ґратки дефектної фази є меншим, ніж у середньому по об'єму зразка. За даними Глобу із співробітниками [4], значення a нікель-цинкових феритів

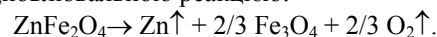
стехіометричних складів змінюється лінійно в залежності від концентрації цинку у повній відповідності із правилом Вегарда для твердих розчинів:

$$a = 0.8334 + 0.0122 \cdot Z_{n_x}, \text{ нм},$$

де Z_{n_x} – концентрація цинку на формульну одиницю. Обчислені за параметром ґратки концентрації цинку в досліджуваних зразках показані в табл.1.

Фаза з меншим параметром ґратки присутня на поверхні зразка, але виявлена її незначна кількість, оскільки, по-перше, ефективна глибина проникнення рентгенівських променів у фериті складає приблизно 0,5-1,0 мм, а по-друге, на дифрактограмах усередненого порошку лінія від поверхневої фази практично зникає і візуально не виявляється, хоча комп'ютерний розклад уширеного $K\alpha_{1,2}$ - дублету від порошку вдалося виділити слабоінтенсивний дублет, що належить “зниклій” фазі. Через апаратурні та обчислювальні похибки точність розкладу виявилась невисокою: інтенсивність виділеної лінії становить 1...5 % від інтенсивності основної лінії.

Розглянемо синтез досліджуваних систем керамічним методом при високих температурах. Згідно роботи Третьякова [5], із цинк –містких феритів випаровування цинку здійснюється одночасно із процесом відновлення заліза(III), що можна проілюструвати окислювально-відновлювальною реакцією:



Подібний ефект спостерігався Ван Ейтертом: із фериту при температурі 1350 °С на повітрі за 10 год випаровувалось до 19% атомів цинку [5]. До введення добавки оксиду цинку нікель-цинковий ферит є матеріалом із відношенням числа тривалентних іонів до числа двовалентних іонів більшим, ніж 2:1 і його склад можна представити формулою $Zn_{0,051}Ni_{0,912}Fe_{2,025}\square_{0,012}O_4$, де \square - катіонна вакансія. Дифузійне перенесення катіонів при синтезі здійснюється через міжвузельні позиції [6] і стає інтенсивнішим тільки при низькому хімічному потенціалі кисню, наприклад при дефіциті кисневих іонів у складі фериту, що має місце при дошихтуванні. У випадку прямого синтезу такий вид дефектів у фериті, відповідно до його хімічної формули, відсутній, дифузія ускладнена і слід очікувати, що оксид цинку локалізується на границях зерен (зважаючи на перенасиченість матриці). Таким чином, технологічна операція дошихтування приводить до однорідного складу фериту по об'єму, що позитивно відбивається на електрофізичних параметрах феритів.

Таблиця 1

Параметри ґраток та розраховані значення концентрації цинку зразків магній-цинкових феритів

Зразок (характеристика дифракційної лінії)	a , нм	Z_{n_x}
NiFe ₂ O ₄	0,8334	0
Zn _{0,1} Ni _{0,9} Fe ₂ O ₄ , моноліт (інтенсивна)	0,8344	0,08
Zn _{0,1} Ni _{0,9} Fe ₂ O ₄ , порошок	0,8352	0,10
Zn _{0,1} Ni _{0,9} Fe ₂ O ₄ , з дошихтуванням, порошок, моноліт	0,8341	0,06

III. Мессбауерівські дослідження

Для підтвердження припущень, зроблених у ході рентгеноструктурного аналізу, були проведені мессбауерівські дослідження.

Мессбауерівські спектри поглинання отримані на зразках, розтертих в порошок під шаром етилового спирту для запобігання протікання хімічних реакцій з газовим середовищем. З отриманих порошоків виготовлялися поглиначі щільністю 10 мг/см². Зйомка гамма-резонансних спектрів здійснювалась на установці ЯГРС-4 у комплекті з аналізатором імпульсів АИ-256-1 у режимі постійних прискорень. Джерелом гамма-випромінювання служив ізотоп Co^{57} у хромовій матриці.

Мессбауерівські спектри всіх зразків є суперпозицією секстетів надтонкого розщеплення, зумовленого впливом магнітного поля на ядрі Fe^{57} . На мал. 2 представлений загальний вид спектру зразка чистого нікелевого фериту з чітко розділеними вкладками від атомів заліза в А (тетраедричній)- і В (октаедричній) магнітнорозподілених підрешітках шпінелі. Мессбауерівський спектр зразка, що містить 0.1 формульні одиниці цинку, вже не володіє таким чітким розділенням за катіонним розподілом, що пов'язано із виникненням у В-підрешітці додаткових магнітнорозподілених положень атомів заліза внаслідок різного оточення із магнітних (залізо) і немагнітних (цинк) атомів у сусідніх позиціях А-підрешітки (всього 6). Це приводить до уширення ліній спектру. Як приклад приведено крайні лінії спектрів від нікель-цинкового фериту – традиційного і з дошихтуванням (рис. 3). Характерно, що в А-підрешітці такий ефект у шпінелях виражений значно слабкіше через статистику великого числа сусідніх катіонів – координаційне число А-катіона рівне 12.

Величина ефективного поля на ядрі заліза має дві складові: постійна складова H_c – поле вільного іона Fe^{3+} з 5-ма некомпенсованими спінами 3d-електронів із врахуванням ковалентних поправок, і

змінна складова – поле надпереносу, обумовлене спіновою густиною s-електронів в області розташування ядра (H_a). На відміну від H_c , величина H_a сильно залежить від магнітних полів оточення, природа яких зв'язана із надобмінними взаємодіями. Пряме обчислення цих полів неможливо через квантовий характер обмінної взаємодії, тому користуються статистичними методами. Можна припустити, що поле H_a залежить від концентрації кисневих вакансій, оскільки надобмін здійснюється непрямым шляхом через зовнішні 2p-електрони кисню. Однак, як показали недавні мессбауерівські дослідження дефіцитного за киснем нікелевого фериту [6], порівняно великі відхилення кількості кисню у складі фериту в межах стандартної похибки не впливають на значення ефективного поля. Ми скористалися представленням про залежність величини ефективного поля від кількості магнітних іонів в оточенні даного мессбауерівського ядра іона Fe [3]. У феритах-шпінелях прийнято вважати, що оточення тетраіона дорівнює середньому оточенню, що залежить тільки від хімічного складу і середнього катіонного оточення. Розглянемо одну магнітну А-підрешітку і кілька В-підрешіток, що відрізняються числом магнітних атомів (Fe) серед немагнітних із загального числа 6. Відповідно до останніх досліджень [7], можна обмежитися мінімальним числом магнітних іонів в оточенні 3, оскільки при зйомці спектра при кімнатній температурі оточення з меншим числом магнітних атомів характеризуються занадто слабкою обмінною взаємодією в порівнянні з температурним розвпорядкуванням і тому не дають внеску в шестилінійчатий спектр магнітного надтонкого розщеплення. Величина поля для кожного оточення й інтенсивність крайньої лінії відповідного секстиплета визначалися методом апроксимації до найкращого збігу з результуючою експериментальною лінією.

Для інтерпретації спектрів неупорядкованих сплавів широко застосовується модель, у якій передбачається, що атоми хаотично розподілені по

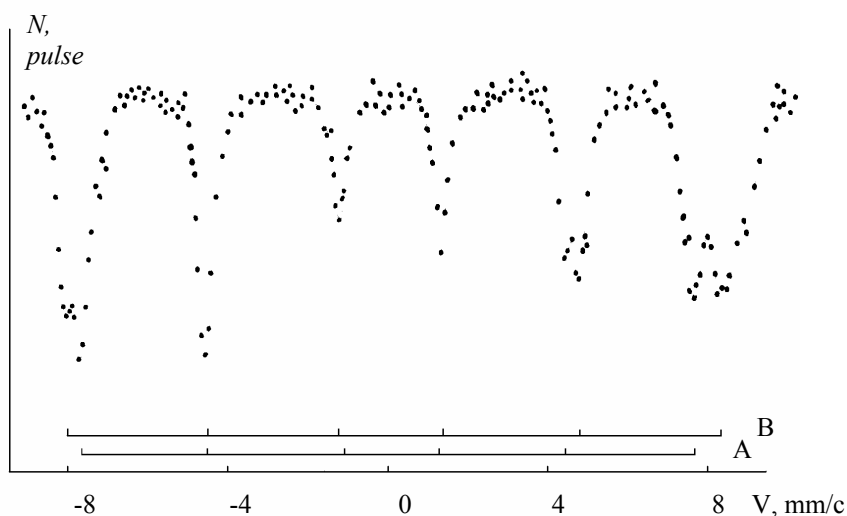


Рис. 2. Мессбауерівський спектр чистого нікель-цинкового фериту.

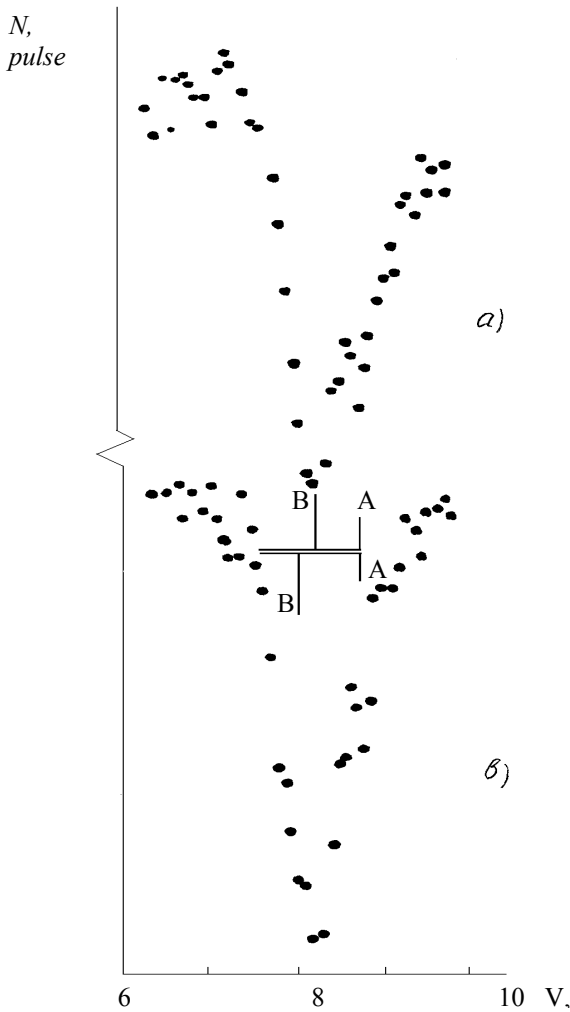


Рис. 3. Крайні лінії мессбауерівських спектрів фериту $Zn_{0.1}Ni_{0.9}Fe_2O_4$ з дошихтуванням (а) і традиційного (б).

вузлах кристалічних ґраток. У даному випадку імовірність оточення мессбауерівського атома сусідніми атомами описується розподілом Бернуллі за числом атомів матриці і діаманітних іонів, що знаходяться в ній. Кожне оточення створює в спектрі свій підспектр, свою шістьку ліній (у випадку ядра Fe^{57}), інтенсивність якого пропорційна імовірності даного оточення. Залежність ефективного магнітного поля від одного типу оточення з немагнітною домішкою в його складі в упорядкованому зразку можна виразити у виді [8]:

$$H(n_A) = H_0 \left(1 - \frac{n_A}{8} \right)^k,$$

де n_A – число атомів домішки (А) у першій координаційній сфері; H_0 – ефективне магнітне поле для ядра, оточеного тільки атомами матриці.

Для обчислення n_A скористаємося формулою Бернуллі, при цьому необхідно упевнитися, що вона застосовна для розглянутої системи. Як відомо, магнітну взаємодію між двома атомами можна кількісно оцінити за величиною обмінного інтегралу Гейзенберга. Проведені експериментальні [9] і обчислювальні [10] роботи у фериті нікелю показали, що взаємодія між Fe^{3+} -атомами значно слабкіша, ніж між атомами в різних підрешітках. З іншого боку, як було показано вище, ефективні поля не залежать від концентрації аніонних вакансій [11], що свідчить про застосовність моделі Бернуллі. Відповідно до такого розподілу, в нікель-цинковому фериті складу $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$, у якому всі атоми (іони) цинку розміщені в А-підрешітці, імовірність (6- n)-кратного магнітного оточення

$$P(n, x) = \binom{6}{n} (1-x)^{6-n} x^n.$$

Частка таких оточень серед всіх інших дорівнює

$$\frac{6-n}{6} P(n, x).$$

Враховуючи оточення з $n=0...3$, отримаємо співвідношення для середнього поля на ядрі BFe :

$$\langle {}^B H \rangle = H_0 \left(\frac{1}{6} \sum_{n=0}^3 (6-n) P(n, x) \right)^k = H_0 h^k,$$

де h – стохастичний параметр; k – показник ступеня, рівний, відповідно до теорії імовірності, $1/6$. З експериментів, проведених з високою точністю [11], відомо, що для чистого фериту нікелю $NiFe_2O_4$ ($x = 0$) $\langle {}^B H \rangle = 528 \pm 1$ кЕ, що практично збігається з отриманим значенням 530 кЕ. Тоді легко показати, що при $x = 0.62$, коли $h = 0.239$, $\langle {}^B H \rangle = 530 \cdot 0.239^{1/6} = 417$ кЕ. За даними [12] ефективне поле на ядрі складає 416 ± 1 кЕ.

Користуючись виведеною формулою, ми

Таблиця 2

Результати мессбауерівських досліджень нікель-цинкових феритів

Склад	Дошихтування Zn, мас. %	Ефективне поле на ядрі заліза, кЕ			Хім. зсув, мм/с (експерим)	
		А (експ.)	В (експ.)	В (обч.)	А	В
$NiFe_2O_4$	Немає	506	530	528	0,42	0,30
$Zn_{0.1}Ni_{0.9}Fe_2O_4$	Немає	493	513	515	0,43	0,32
	1,8	494	524	–	0,45	0,37
$Zn_{0.24}Ni_{0.76}Fe_2O_4$	немає	487	503	505	0,41	0,37
	3,5	493	517	–	0,38	0,38

знайшли поля на ядрах $^{57}\text{Fe}^{3+}$ у зразках, отриманих традиційним методом. Обчислені й виміряні параметри мессбауерівських спектрів представлені в табл. 2. Точність вимірів складала: ефективного поля ± 5 кЕ, хімічного зсуву $\pm 0,03$ мм/с.

Як видно з табл. 2, обчислені значення для заданого вмісту цинку практично збіглися з експериментальними. Це означає, що ефективні поля можуть служити засобом визначення хімічного складу нікель-цинкових феритів, якщо вважати, що у феритах відсутні як діаманітна добавка катіонні вакансії в А-подрешітці. Маючи криву залежності $\langle \delta^B \rangle$ від хімічного складу, можна оцінити хімічний склад феритів, приготовлених методом дошихтування. Для цього можна скористатися графічним методом, побудувавши зазначену криву, але більш точно цю задачу можна вирішити, апроксимуючи отриману залежність $^B\text{H}(x)$ нелінійним поліномом. Після проведених розрахунків виявилось, що не весь дошихтований цинк увійшов у матрицю, і можна припустити, що він зібрався в тонких шарах на границях між зернами. Схожа ситуація спостерігалася при дошихтуванні нікелем [13], коли спостерігали методом Оже-спектроскопії підвищений вміст нікелю в тонких приграничних шарах у зернах полікристалічного фериту, отриманого при високих температурах спікання. З огляду на велику летючість оксиду цинку, тим більше надлишкового, можна припустити, що частково цинк випарувався з матриці.

Інформативність мессбауерівського спектру дозволяє за величиною хімічного зсуву оцінити спотворення в кристалічній структурі. Як відомо, у

структурі кисневої шпінелі існують відхилення від ідеального розташування аніонів кисню, що характеризуються відхиленням кисневого параметра від значення 0,375. Ці розходження обумовлені ефектами ковалентності у шпінелі. Автори робіт про діагностику ефекту ковалентності у феритах методом мессбауерівської спектроскопії виконали теоретичні розрахунки і зіставили їх з експериментальними даними, проте таких досліджень нікель-цинкових феритів не проводилось [3]. Отримані нами експериментальні дані показують, що очікуване зменшення різниці хімічних зсувів в обидвох підрешітках ($^B\delta - ^A\delta$) при збільшенні кисневого параметра u дотримується. Значення кисневого параметра узяті з роботи [13], де досліджувалися ті ж склади феритів, але без дошихтування. Відсутність у достатній кількості оксиду цинку змінює кисневий параметр у бік збільшення, досягаючи величини $u \sim 0.395$ (у чистому нікелевому фериті $u = 0.382$). Це вказує на те, що кисневі аніони зміщуються у бік зменшення розміру октаедричної підрешітки. Іншими словами, в октаедричних вузлах з'являються вакансії, що збігається з попередніми дослідженнями структури шпінелі і робить обґрунтованими наші припущення.

Таким чином, рентгеноструктурні дослідження, підтвержені розрахунками параметрів мессбауерівських спектрів, показали, що при застосуванні до шихтування відбувається підвищення однорідності полікристалічних зерен матеріалу, а це у свою чергу приводить до покращення електромагнітних характеристик нікель-цинкових феритів.

- [1] Л.А. Башкиров, В.В. Паньков. *Механизм и кинетика образования ферритов* // Наука и техника, Минск 262 с. (1988).
- [2] Н.Л. Пахомова, В.А. Козлов, Л.М. Касименко. Влияние способа введения цинка на магнитные статические характеристики ферритов // *Деп. в ВИНТИ, М.*, 27.02.90, 1136В90, 19 с (1990).
- [3] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, А.М. Хасанов, Л.И. Мелешко. Влияние температуры спекания на кристаллическую и магнитную структуру никель-цинковых ферритов // *Порошковая металлургия*, 5, сс. 39-42 (1988).
- [4] A. Globus, H. Pascard, V. Cagan. Distance between magnetic ions and fundamental properties in ferrites // *J. Phys. (France)*, 38(4), pp. 163-168 (1977).
- [5] Ю.Д. Третьяков. *Термодинамика ферритов*, Химия, Л. 304 с. (1967).
- [6] T. Kodama, M. Tabata, T. Sano, M. Tsuji, Y. Tamura. XRD and Mössbauer studies on oxygen-deficient Ni(II)-bearing ferrite with a high reactivity for CO₂ decomposition to carbon // *J. Solid State Chemistry*, 120(1), pp. 64-69 (1995).
- [7] Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, О.В. Копаєв, В.М. Надутов, Л.С. Яблунь. Вплив незначних катіонних заміщень на магнітну мікроструктуру магній-цинкових феритів // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2(3), сс.387-393 (2001).
- [8] *Практика эффекта Мессбауэра* / Под ред. Р.И.Кузьмина, Изд-во Моск. ун-та, М. 160 с. (1987).
- [9] О.А. Баюков, А.Ф. Савицький. Прогноз магнитных свойств диэлектриков возможен // *ФТТ*, 36(7), сс. 1923-1938 (1994).
- [10] T. Kodama, M. Tabata, T. Sano, M. Tsuji, Y. Tamaura. XRD and Mössbauer studies on oxygen-deficient Ni(II)-bearing ferrite with a high reactivity for CO₂ decomposition to carbon // *J. Solid State Chemistry*, 120(1), pp. 64-69 (1995).

- [11] Н.Л. Пахомова, В.Н. Белогуров, В.А. Былинкин и др. Низкотемпературные превращения и спиновые конфигурации в никель-цинковых феррошпинелях // *Физ. твердого тела*, **19**(6), сс. 1818-1824 (1977).
- [12] В.В. Паньков. Синтез твердых растворов ферритов со структурой шпинели и оксидных высокотемпературных сверхпроводников. *Автореф. дисс...докт. хим наук*. Минск., Белорусский гос. технологический университет, 40 с. (1999).
- [13] В.И. Николаев, В.С. Русаков. *Мёссбауровские исследования ферритов*. Изд-во Моск. ун-та., М. 224 с. (1985).
- [14] Yu.D. Tretyakov, V.I. Fadeeva, V.K. Portnoi. Structural realization of Oxygen nonstoichiometry in nickel-Zinc Ferrite // *J. Solid State Chem.*, **8**(4) pp. 360-363 (1973).

О.Корпачев, В.Остафичук, М.Бакума, І.Гасюк

Examination of structure of nickel - zinc ferrites obtained by a method of a doping by the basic component

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Ivano-Frankivsk, Ukraine

An X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopic study crystalline and magnetic structure of nickel - zinc ferrites obtained on ceramic technology, improved by usage doping by the basic component - oxide of zinc. For the first time is shown, that the method doping by the basic component allows to increase uniformity of texture and by that to increase magnetic parameters of ferrites. The designed model of magnetic structure of ferrites allows on quantity of an effective magnetic field to spot concentration of nonmagnetic atoms. The obtained values of chemical detrusions indicate increase of concentration of cationic vacancies in an octahedral sublattice at a deficit of ions of zinc in a composition of ferrite.