

Т.Р.Татарчук, Н.Б.Гаманюк, Д.В.Процький

## Вплив катіонного розподілу на кристалохімічні параметри шпінельних твердих розчинів літій-цинкових феритів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
Інститут природничих наук  
вул.Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76008*

На основі рентгенівських досліджень, даних хімічного фазового аналізу встановлено кристалохімічний склад твердих розчинів літій-цинкових феритів  $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$ . Показано, що при вмісті від 7,14 до 4,44 ат.% Літій стабілізує обернену шпінельну структуру, а Цинк (від 5,43 до 14,29 ат.%) сприяє її нормалізації. Досліджено, що параметр комірки в системі  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4 - ZnFe_2O_4$  змінюється від 0,833 до 0,844 нм, ступінь оберненості – від 1 до 0, аніонний параметр – в межах 0,3788 - 0,3857. Розраховано тетра- та октаедричні відстані з використанням методу Пуа.

**Ключові слова:** ферит, шпінель, катіонний розподіл, тетраедрична відстань, октаедрична відстань, аніонний параметр.

*Стаття поступила до редакції 14.12.2007; прийнята до друку 15.02.2008*

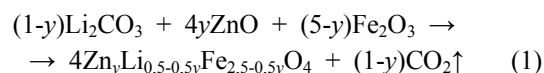
### Вступ

Основні властивості феритів зі структурою шпінелі обумовлені природою метал-йонів та їх розподілом в тетраедричних (А) і октаедричних (В) позиціях шпінельної структури. Особливий інтерес представляють тверді розчини літій-цинкових ферошпінелей, область практичних застосувань яких далеко ще не визначена у зв'язку з відсутністю необхідних даних, зокрема за хімічними властивостями. Для розуміння природи хімічних взаємодій літій-цинкових феритів необхідні знання не тільки їх кристалічної структури, але й кристалоквазіхімічного складу [1, 2], оскільки низку важливих властивостей можна пояснити, встановивши розподіл йонів за тетра- та октаедричними позиціями шпінельної решітки. Тому, метою даного дослідження було встановлення розподілу катіонів металів у твердих розчинах літій-цинкових феритів, який може бути використаний при розробці та прогнозуванні властивостей нових феритних систем з необхідними функціями щодо практичного застосування.

### І. Експериментальна частина

Тверді розчини літій-цинкових феритів синтезували з вихідних  $Fe_2O_3$  (ч.д.а.),  $Li_2CO_3$  (х.ч.),  $ZnO$  (ч.д.а.). Реактивний феруму (III) оксид являв собою  $\alpha$ -модифікацію. Були приготовлені суміші

складу  $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$ , де  $y$  змінювали дискретно від 0 до 1 з кроком 0,1. Утворення феритів відбувалось відповідно до реакції:



Ферити отримували твердофазним напівсолевим синтезом при температурі 1173 К в атмосфері. Рентгенівський фазовий аналіз проведений на дифрактометрі ДРОН-2.0 ( $FeK_{\alpha}$  - випромінювання). Реєстрація спектру проводилась в інтервалі  $2\theta$  кутів від  $20^\circ$  до  $100^\circ$  з кроком  $0,02^\circ$ . Аналіз профіля спектру із знаходженням положення ліній та їх індиціювання ( $hkl$ ) у відповідності з вибраною кубічною моделлю елементарної комірки були проведені з використанням програми PCW-2.3 [3]. Періоди елементарної комірки досліджуваних сполук уточнювалися за допомогою програми LATCON [4]. Зміна періоду кристалічної решітки твердих розчинів феритів служила критерієм зміни їх хімічного складу чи стану, відображаючи зміну розташування катіонів, аніонного параметра, міжатомних відстаней і т.п. Хімічний фазовий аналіз [5] підтвердив відсутність непрореагованого  $ZnO$  в літій-цинкових феритах. Оскільки на дифрактограмах зразків у системі  $Li_2CO_3 - ZnO - Fe_2O_3$  були присутні лінії однієї фази шпінельної структури з найбільш інтенсивним рефлексом при  $2\theta = 45^\circ$ , то зразки класифікувалися як однофазні і тверді розчини.

## II. Результати та обговорення

При отриманні багатокомпонентних твердих розчинів шпінелей необхідно враховувати тенденцію катіонів до розташування в октаедричних позиціях. У роботах [6–8] доведена неможливість існування цинкової шпінелі змішаного типу у випадку повільного охолодження фериту від температури синтезу. Тому, в нашому дослідженні з розгляду був виключений обернений цинковий ферит і вважали, що твердий розчин утворюють ферити  $Fe_A[Li_{0,5}Fe_{1,5}]_B O_4$  та  $Zn_A[Fe_2]_B O_4$ . При цьому до уваги бралися енергії спорідненості катіонів до октаедричних позицій [9], оскільки теорія кристалічного поля (ТКП) [10], яка зазвичай використовується для пояснення того чи іншого катіонного розташування, в даному випадку не дає необхідної інформації. В рамках ТКП йони  $Zn^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  (завдяки електронній будові валентних орбіталей  $d^0$  та  $d^5$ ) не мають переваги до певного типу оточення йонами  $O^{2-}$ , тобто до дислокації в тетра- чи октавузлах шпінельної решітки.

На рис. 1 показана зміна параметра елементарної комірки шпінелей в залежності від хімічного складу.

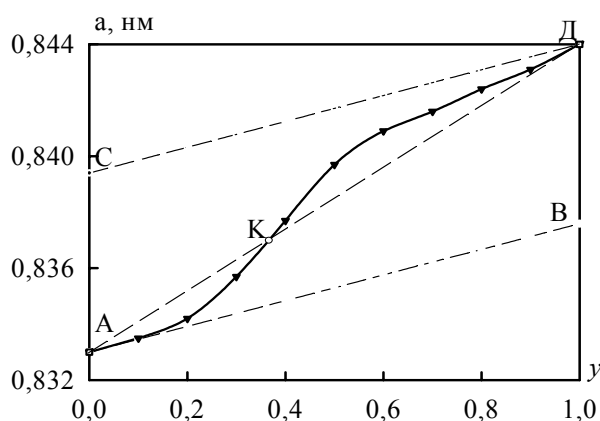


Рис. 1. Період решітки шпінелей в системі  $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$ .

Лінії АВ і СД – теоретично розраховані значення  $a$  за умови або тільки оберненої, або тільки нормальної структури (без зміни ступеня обернення) при зміні тільки хімічного складу. Лінія АД (крискована) – розраховані значення параметра комірки при ідеальному розподілі катіонів в кристалічній решітці, коли зміна хімічного складу тягне за собою пропорційну зміну ступеня оберненості. Проте експериментальні дані не співпадають з теоретично розрахованими. Видно, що суцільна крива АД перетинається з прямою АД в точці К, в якій катіони у шпінельній структурі локалізовані у підрешітках згідно ідеального розподілу, а до і після неї спостерігаються відхилення в бік оберненості та нормалізації структури шпінельних літій-цинкових феритів.

При  $y \leq 0,38$  йонів Літію багато, тому вони, маючи більшу спорідненість до октаедричних позицій, будуть знаходитись в В-положеннях, а після

$y = 0,38$  починає зростати кількість  $Zn^{2+}$ , тому він, займаючи А-позиції, буде сприяти переходу деякої частини  $Li^+$  в тетраедри. Але оскільки ступінь окиснення атомів Літію становить +1, разом з ним в тетраедри буде переходити така ж кількість йонів  $Fe^{3+}$ . У даному випадку має місце ізоморфне заміщення типу  $2Me^{2+} = Me^+ + Me^{3+}$  з утворенням стехіометричних сполук. Як видно з рис. 1, для твердих розчинів, близьких до  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ , відбувається стабілізація оберненої структури. Навіть йони  $Zn^{2+}$ , для яких характерне тетраедричне розташування, будуть знаходитись в октаедричних позиціях. За рахунок зміни хімічного складу при переході  $y=0 \rightarrow y=1$  параметр решітки буде збільшуватись на 0,0046 нм ( $0,8376 - 0,8330 = 0,0046$  нм), а за рахунок зміни ступеня обернення (перехід від оберненої до нормальної структури) параметр решітки буде збільшуватись на 0,0064 нм ( $0,8394 - 0,8330 = 0,0064$  нм). Враховуючи одночасну зміну хімічного складу і оберненості, отримаємо рівняння:

$$a = 0,8330 + 0,0046y + 0,0064(1 - I), \quad (2)$$

де  $a$  – параметр елементарної комірки шпінелі, нм;  $y$  – мольний вміст йонів Цинку;  $I$  – ступінь обернення шпінельної структури.

Ступінь обернення шпінелі визначається вмістом йонів  $Fe^{3+}$  у тетравузлах кристалічної решітки (слід зауважити, що йони  $Fe^{3+}$ , які пов'язані з йонами  $Li^+$  співвідношенням  $Fe^{3+} + Li^+ = 2Me^{2+}$ , при розрахунку  $I$  не враховуються). За експериментально визначеним  $a$  та за хімічним складом знаходимо  $I$ , тобто розподіл катіонів за тетраедричними та октаедричними міжвузлями оксигенової підрешітки (таблиця), а це дає можливість розрахувати такі параметри шпінелей: тетраедричну та октаедричну міжатомні відстані (тобто відстані катіон-аніон у відповідних позиціях), аніонний параметр, кути хімічного зв'язку.

Для розрахунку кристалохімічних параметрів використовують співвідношення Пуа [11] для величини параметра кристалічної решітки  $a$  та ефективних відстаней катіон-аніон у тетраедричних та октаедричних підрешітках оксидної шпінелі:

$$a = 2,0995\alpha + (5,8182\beta - 1,4107\alpha^2)^{1/2}, \quad (3)$$

де  $\alpha$  – відстань тетраедричний катіон-аніон;  $\beta$  – відстань октаедричний катіон-аніон.

Величини  $\alpha$  та  $\beta$  розраховують у відповідності з методикою розрахунку йонно-атомних відстаней з урахуванням координації катіонів та аніонів [12]. Тетраедрична відстань зростає (рис. 2, а), оскільки відбувається заміщення тетраедричних йонів  $Fe^{3+}$  йонами Цинку, відповідно ступінь обернення зменшується; аніонний параметр  $u$ , який враховує зміщення атомів Оксигену зі своїх ідеальних позицій, збільшується (рис. 2, б). Одночасно перехід  $Fe^{3+}$  в октаедричні позиції призводить до зменшення октаедричної відстані  $\beta$ , хоча в точці  $y = 0,1$  з'являються йони  $Zn^{2+}$  в октаедрах і це призводить до початкового зростання  $\beta$ .

Аналізуючи ці дані, можна зробити висновок, що параметр елементарної комірки головним чином залежить від тетраедричної відстані.

Кристалохімічний розподіл катіонів в твердих розчинах  $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$

Значення $y$	Теоретичний розподіл катіонів	Експериментально отриманий розподіл катіонів
0,00	$Fe_A^{3+} [Li_{0,5}^{3+} Fe_{1,5}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$	$Fe_A^{3+} [Li_{0,5}^{3+} Fe_{1,5}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,10	$(Zn_{0,10}^{2+} Fe_{0,90}^{3+})_A [Li_{0,45}^{3+} Fe_{1,55}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$	$(Zn_{0,01}^{2+} Fe_{0,99}^{3+})_A [Zn_{0,09}^{2+} Li_{0,45}^{3+} Fe_{1,46}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,20	$(Zn_{0,20}^{2+} Fe_{0,80}^{3+})_A [Li_{0,40}^{3+} Fe_{1,60}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$	$(Zn_{0,04}^{2+} Fe_{0,96}^{3+})_A [Zn_{0,16}^{2+} Li_{0,40}^{3+} Fe_{1,44}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,30	$(Zn_{0,30}^{2+} Fe_{0,70}^{3+})_A [Li_{0,35}^{3+} Fe_{1,65}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$	$(Zn_{0,21}^{2+} Fe_{0,79}^{3+})_A [Zn_{0,09}^{2+} Li_{0,35}^{3+} Fe_{1,56}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,40	$(Zn_{0,40}^{2+} Fe_{0,60}^{3+})_A [Li_{0,30}^{3+} Fe_{1,70}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$	$(Zn_{0,40}^{2+} Li_{0,03}^{3+} Fe_{0,57}^{3+})_A [Li_{0,27}^{3+} Fe_{1,73}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,50	$(Zn_{0,50}^{2+} Fe_{0,50}^{3+})_A [Li_{0,25}^{3+} Fe_{1,75}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$	$(Zn_{0,50}^{2+} Li_{0,09}^{3+} Fe_{0,41}^{3+})_A [Li_{0,16}^{3+} Fe_{1,84}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,60	$(Zn_{0,60}^{2+} Fe_{0,40}^{3+})_A [Li_{0,20}^{3+} Fe_{1,80}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$	$(Zn_{0,60}^{2+} Li_{0,10}^{3+} Fe_{0,30}^{3+})_A [Li_{0,10}^{3+} Fe_{1,90}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,70	$(Zn_{0,70}^{2+} Fe_{0,30}^{3+})_A [Li_{0,15}^{3+} Fe_{1,85}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$	$(Zn_{0,70}^{2+} Li_{0,07}^{3+} Fe_{0,23}^{3+})_A [Li_{0,08}^{3+} Fe_{1,92}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,80	$(Zn_{0,80}^{2+} Fe_{0,20}^{3+})_A [Li_{0,10}^{3+} Fe_{1,90}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$	$(Zn_{0,80}^{2+} Li_{0,05}^{3+} Fe_{0,15}^{3+})_A [Li_{0,05}^{3+} Fe_{1,95}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
0,90	$(Zn_{0,90}^{2+} Fe_{0,10}^{3+})_A [Li_{0,05}^{3+} Fe_{1,95}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$	$(Zn_{0,90}^{2+} Li_{0,02}^{3+} Fe_{0,08}^{3+})_A [Li_{0,03}^{3+} Fe_{1,97}^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$
1,00	$Zn_A^{2+} [Fe_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$	$Zn_A^{2+} [Fe_2^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$

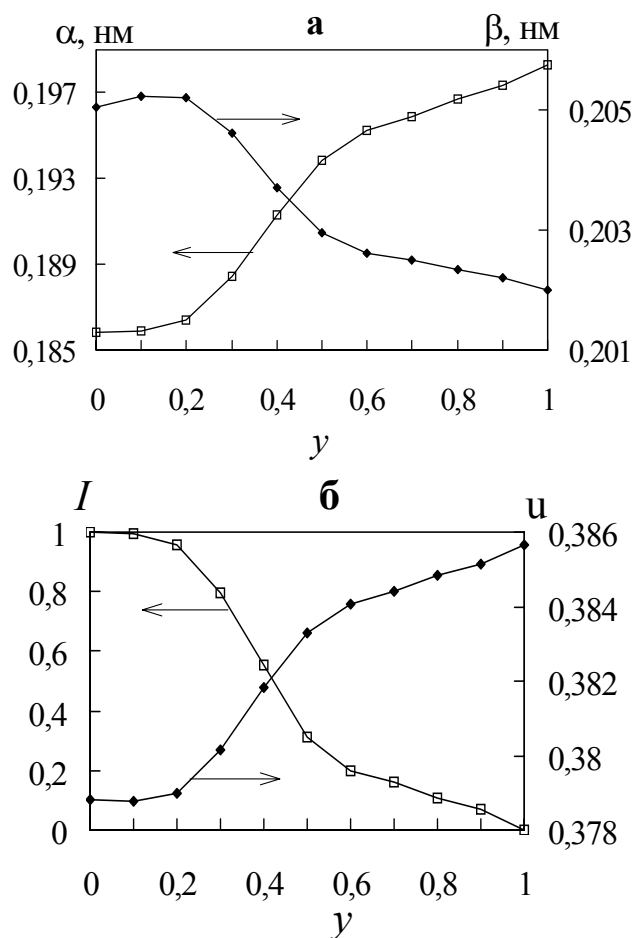
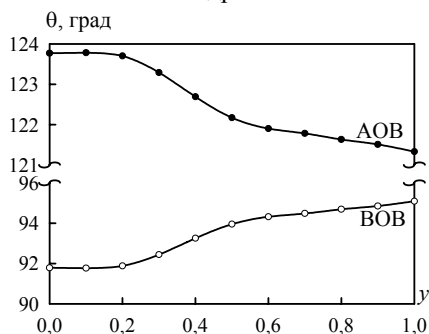


Рис. 2. Тетраедричні та октаедричні йонно-атомні відстані (а), ступінь обернення (I) та аніонний параметр (u) шпінелей (б) в системі  $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$ .

Маючи аніонний параметр, були розраховані значення кутів АОВ та БОВ (де А – тетраедричний катіон, В – октаедричний катіон, О – Оксиген) для серії синтезованих літій-цинкових феритів (рис. 3). Видно, що із зміною хімічного складу феритів при збільшенні вмісту йонів Цинку кут тетраедричний катіон-Оксиген-октаедричний катіон зменшується ( $\angle \text{AOB} = 123,77^\circ - 121,33^\circ$ ), а кут октаедричний катіон-Оксиген-октаедричний катіон – збільшується



**Рис. 3.** Кути хімічного зв'язку в шпінельних твердих розчинах (А – тетраедричний катіон, В – октаедричний катіон, О – Оксиген).

( $\angle \text{BOB} = 91,79^\circ - 95,09^\circ$ ). Кути хімічного зв'язку в значній мірі визначають магнітні властивості шпінелей, впливаючи на

антиферомагнітний непрямий обмін. Чим більший кут хімічного зв'язку в одній підрешітці, тим сильніше проявляється антиферомагнітна взаємодія. Природно, що це впливатиме не тільки на магнітні, але і на хімічні властивості феритів (реакційну здатність, каталітичну активність).

## Висновок

Вперше визначено розподіл катіонів у твердих розчинах літій-цинкових феритів, який може бути використаний для прогнозування та встановлення зв'язку між хімічними та фізичними (магнітними, електричними та оптичними) властивостями.

**Т.Р.Татарчук** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії.

**Н.Б.Гаманюк** – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хімії.

**Д.В.Процький** – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хімії.

- [1] Лісняк С.С., Татарчук Т.Р. Феритизація в системі  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  та вплив  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на механізм процесу // *Доповіді Національної Академії наук України*. (12), сс. 126-130, (2003).
- [2] Т.Р.Татарчук, Г.Д.Бойко, С.С.Лісняк та ін. Кристалоквазіхімічне дослідження впливу домішок на реакційну здатність гематиту // *Фізика і хімія твердого тіла*. (4), сс. 716-719 (2003).
- [3] Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows, version 2.3. – Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany. (1999).
- [4] D.Schartzenbach. LATCON, Xtal 3.7 System, ed.S.R.Hall, D.J.du Boulay and R.Olthof-Hezekamp. – University of Western Australia. (2000).
- [5] Горечий И.С., Сидоренко А.М., Кучкина Е.Д. Фазовый химический анализ продуктов ферритизации окислов цветных металлов // *Ферриты и сегнетоэлектрики (методы получения и анализа)*. – Харьков, – сс.104-107 (1978).
- [6] Летюк Л.М., Журавлев Г.И. *Химия и технология ферритов*. – Л.: Химия, 256 с. (1983).
- [7] Лыкасов А.А., Дьячук В.В. Термодинамические свойства железозинковой шпинели // *Неорганические материалы*. **29**(5), сс. 686-688 (1993).
- [8] Hocheplid J.F., Bonville P., Pileni M.P. Nonstoichiometric Zinc Ferrite Nanocrystals: Syntheses and Unusual Magnetic Properties // *J. Phys. Chem. B*. **104**(5), pp.905-912 (2000).
- [9] Резницкий Л.А., Филиппова С.Е. Энергетика кислородных координационных полиэдров. Расчетные методы и области применения // *Журнал неорганической химии*. **47**(5), сс. 711-721 (2002).
- [10] Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. – М.: Химия, 328 с. (1987).
- [11] Poix P. Considerations des sulfures Mixter par la Methode de Invariants // *Compt.Rend.Acad.* **292**(5), p.1191-1196 (1981).
- [12] Лісняк С.С., Матківський М.П., Перкатюк І.Й. Система характеристичних міжатомних відстаней і похибки при застосуванні іонних радіусів у кристалохімії // *Український хімічний журнал*. **69**(8), сс. 88-94 (2003).

T.R.Tatarchuk, N.B.Gamanyuk, D.V.Protskiy

## **The Influence of Cation Distribution on the Crystallochemical Parameters in Solid Solutions of Lithium-Zinc Ferrites**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University  
Institute of Natural Sciences  
Galitska str., 201, Ivano-Frankivsk, 76008, Ukraine*

On the basis of X-ray investigation, data of chemical phase analysis it is determined crystallochemical composition of lithium-zinc ferrites  $Zn_xLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$ . Lithium (from 7,14 to 4,44 at.%) stabilize inverse spinel structure, but zinc (from 5,43 to 14,29 at.%) amplify there normalization. It was found, that cell constants in the  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$  -  $ZnFe_2O_4$  system are change from 0,833 to 0,844 nm, degree of reverse – from 1 to 0, anion parametr – from 0,3788 to 0,3857. With the use of Poix method the tetra- and octahedral spase have been studied.