

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІЙ-ЦИНКОВИХ ФЕРИТІВ

На основі якісного аналізу рентгенівських K -спектрів поглинання заліза у магній-цинкових феритах зроблені висновки про перерозподіл катіонів за підґратками шпінельної структури і характер хімічного зв'язку катіон заліза – аніон кисню при катіонних заміщеннях.

On the basis of a qualitative analysis of X-ray K -absorption spectrum Ferri lactas in magnesium-zinc ferrites in activity the conclusions about reallocating cations behind sublattices of spinel frame and nature of a chemical bond cation Ferri lactas - anion of oxygen are made at cationic replacements.

Магній-цинкові ферити – перспективні матеріали, що успішно застосовуються у виробництві осердь відхиляючих систем моніторів і котушок індуктивності. Як відомо [1], магнітні властивості феритів-шпінелей, особливо Mg-Zn-систем, сильно залежать від співвідношення магнітних і немагнітних катіонів у підґратках шпінельної структури. Вплив катіонного заміщення на магнітні властивості пов'язаний з особливостями перебудови іонно-електронної структури кристалічної ґратки, тобто із зміною електронної конфігурації атомів перехідних або рідкоземельних металів у кристалічному полі лігандів аніонів кисню.

У магній-цинкових феритах присутній один тип катіонів з недобудованою $3d$ -оболонкою, а саме катіони заліза, які визначають, в основному, магнітні властивості таких систем. При зміні електронної конфігурації з $3d^6$ (Fe^{3+}) до $3d^5$ (Fe^{2+}) іони заліза переходять у стан з яскраво вираженою енергією переваги до координаційного числа 6 (октаоточення) [1], що впливає на перерозподіл катіонів за підґратками шпінельної структури. При цьому змінюється магнітний момент іона Fe на один магнетон Бора, що веде до погіршення магнітних макропараметрів фериту. Отже, при відомому катіонному розподілі важливо знати валентність іонів заліза у ґратах шпінелі.

Ефективні іонні заряди можна визначити з рентгенівських спектрів поглинання за енергетичним положенням головного краю поглинання і формою ближньої тонкої структури [2]. Однак при цьому має місце неоднозначність, зумовлена тим, що положення головного K -краю поглинання дуже складно визначити внаслідок наявності

рідбергівських станів і переходів на віртуальні стани молекул і рівні екситонів. Через такі ускладнення на даний час відсутні точні кількісні співвідношення між величиною хімічного зсуву рентгенівського краю поглинання ΔE і ефективним атомним зарядом.

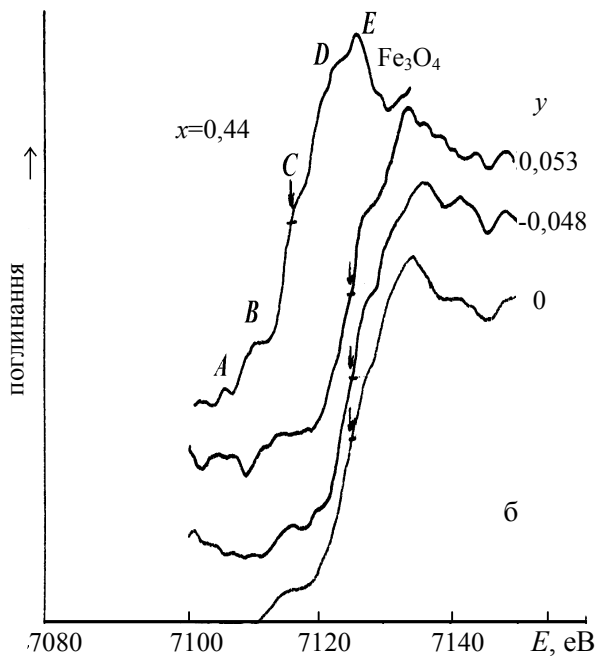
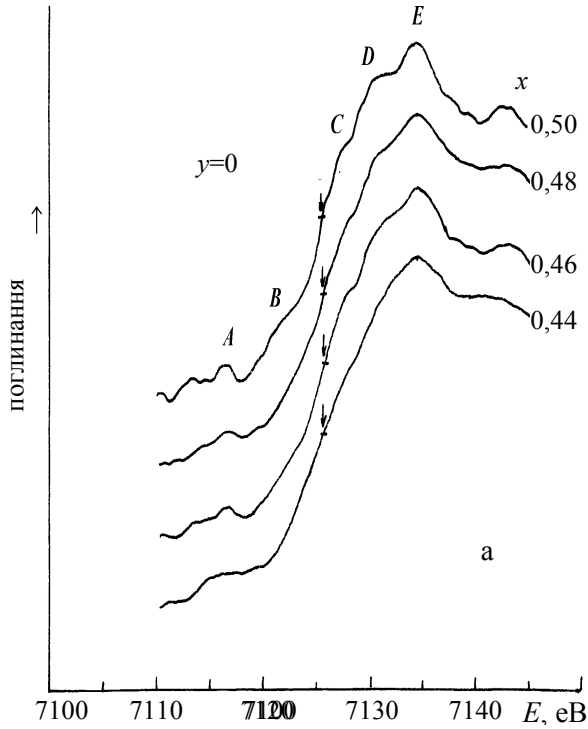
У працях [3-5] зроблені успішні спроби визначення теоретичних значень положення і форми головного краю поглинання у речовинах бінарного складу, проте застосування методу багатозонного розсіювання [3] до складних оксидних систем виявилось малоефективним.

На основі аналізу експериментальних спектрів в даній роботі зроблена спроба оцінки впливу різних ефектів кристалічної ґратки на положення і форму ближньої тонкої структури K -краю поглинання Fe у феритах $(Mg_{1-x}Zn_x)_{1-y}Fe_{2+z}O_4$, де $y=0,048; 0; 0,053; z=2/3y; x=0,44\dots 0,50$.

Ферити синтезовані за традиційною керамічною технологією [6]. Адсорбційні спектри заліза (рис.1) від зразків, що досліджуються, отримані на довгохвильовому рентгенівському вакуумному спектрографі ДРС-2 фотографічним методом з подальшим автоматичним фотометруванням. Реперними точками спектра служили емісійні $K_{1,2}$ -лінії кобальту. Енергетичний зсув адсорбційних спектрів вимірювався відносно енергетичного положення K -спектра поглинання заліза у магнетиті Fe_3O_4 , що має ідентичну із досліджуваними зразками шпінельну структуру.

Розглянемо характер зміни форми K -краю поглинання магній-цинкових феритів в залежності від складу. Аналіз досліджень [7,8,10-12] K -країв поглинання іонів перехідних металів з незаповненою $3d$ -оболонкою в оксидних сполуках, де ці

іони мають координаційні числа 4 або 6, дозволив виділити характерні ділянки ближньої структури на кривій $I=I(E)$, положення й інтенсивність яких відповідають інтенсивності тих або інших електронних переходів з $1s$ -рівня на вироджені незаповнені зовнішні орбіталі іонів або у валентну зону.



У низькоенергетичній області спектра існує більш або менш яскраво виражений пік *A*, інтенсивність якого, згідно з [7], визначається кількістю переходів на e_g рівень виродженої $3d$ -орбіталі іонів заліза в октакоординації. Подальший наплив на ділянку *B* відсутній у спектрах перехідних металів від оксидів, де метали мають тільки октаоточення [7,10], виходячи з чого можна передбачити, що зміна "чіткості" і інтенсивності цього напливу визначається кількістю іонів заліза у тетрапідгратки шпінелі. Отримана внаслідок зняття виродження $3d$ -орбіталі октаедричним полем лігандів [9] високоенергетична складова розщеплення t_{2g} визначається інтенсивністю спектра поглинання у точці *C*, що лежить приблизно на половині висоти кривої інтенсивності *K*-краю поглинання. Думки дослідників розходяться [11,12] відносно природи виникнення розщепленого напливу у точці *D* спектрів перехідних металів. Покладаючись на положення, що сумарна ширина вільної частини $3d$ -зони внаслідок зняття виродження при дії поля лігандів не змінюється [2], можна стверджувати, що ця лінія поглинання утворена переходами на t_2 рівень d -орбіталі іонів заліза у тетракоординації, причому енергетична відстань між лініями *AC* повинна дорівнювати відстані *BD*. Точка *E*, як найбільш високоенергетична у ближній структурі, відповідає лінії поглинання при електронному переході у гібридизовані зовнішні енергетичні зони атома заліза, утворені у результаті дії кристалічного поля.

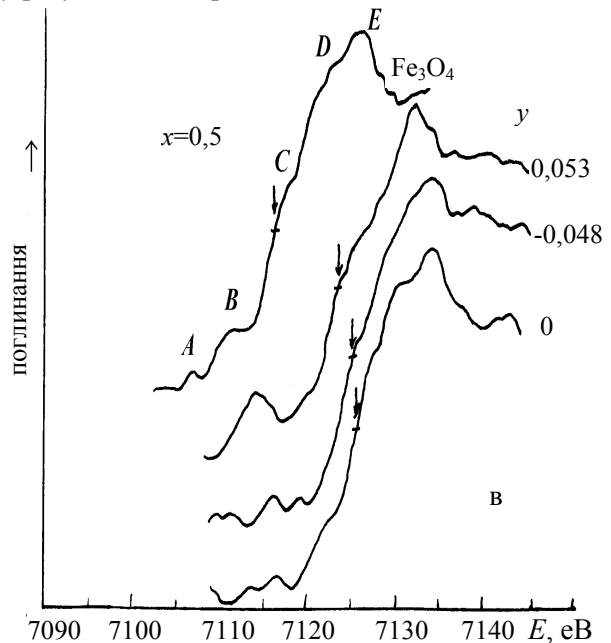


Рис.1. Рентгенівські спектри *K*-країв поглинання заліза у магній-цинкових феритах.

Таблиця 1. Зміщення енергетичного положення K -краю поглинання заліза від досліджуваних зразків відносно Fe_3O_4 .

Параметр	Y	0				-0,048		0,053	
	Z	0				-0,032		0,035	
	X	0,44	0,46	0,48	0,50	0,44	0,50	0,44	0,50
ΔE , eV	9,38	9,42	9,31	9,20	9,00	8,68	8,44	7,31	
Похибка $\pm 0,03$ eV									

Нагадаємо, що вказані енергетичні переходи аж ніяк не визначають інтенсивність спектра поглинання, оскільки вони тільки "спотворюють" арктангенціальну форму власне краю поглинання [2], який вносить основний вклад в інтегральну інтенсивність спектра.

Енергетичні зміщення K -спектрів поглинання заліза у феритах $(Mg_{1-x}Zn_x)_{1-y}Fe_{2+z}O_4$, виміряні по положенню половини висоти кривої поглинання, відносно аналогічних спектрів для магнетиту подані у таблиці 1.

Отримані результати можна інтерпретувати з таких позицій. У разі катіон-незаміщених зразків магній-цинкових феритів (параметр $y=0$, рис.1 а) при збільшенні кількості іонів Zn^{2+} (параметр x) зростання інтенсивності ліній A і C , а також відповідне зменшення інтенсивності напливів B і D відповідає зменшенню кількості атомів Fe у тетрапустотах шпінелі, що визначає ступінь оберненості шпінелі. Динаміка такого розподілу добре узгоджується з результатами раніше проведених нами рентгеноструктурних досліджень розподілу катіонів за підгратками [13,14]. Характерне розщеплення високоенергетичного піку поглинання (збільшення відстані між точками E і D при зміні x від 0,44 до 0,50) відповідає збільшенню енергетичної відстані між центральносиметричною $4s$ -зоною електронів заліза, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку і не заповненими рівнями $3d$ -оболонки, що характерно при зростанні гетерополярної складової хімічного зв'язку залізо-кисень. Вплив катіонного заміщення на іонність зв'язку можна пояснити на основі розрахунків, проведених із застосуванням теорії діелектриків до шпінельних оксидів, запропонованої у праці [8]. Згідно з цією теорією, енергія зв'язку E_g катіон-аніон у структурі може виражатися як

$$(E_g)^2 = (E_h)^2 + (C)^2, \quad (1)$$

де E_h і C – гомополярна і гетерополярна частини енергії зв'язку.

Ступінь іонізації (іонність) f_i і ковалентність f_c певного зв'язку знаходять із виразів

$$f_i = C^2 / E_g^2, \quad (2a),$$

$$f_c = E_h^2 / E_g^2, \quad (2б)$$

E_h і C визначається співвідношеннями:

$$E_h = \frac{39,74}{d^{2,48}}, \quad C = 14,4b \exp(-k_s r_0) \left(\frac{z_\alpha}{r_\alpha} - \frac{z_\beta}{r_\beta} \right), \quad (3)$$

де d – довжина зв'язку, $z_0=d/2$, z_α і z_β – кількість валентних електронів, r_α , r_β – ковалентні радіуси атомів α і β , що беруть участь в утворенні зв'язку, b – стала для даного класу структур, $b=0,089 \bar{N}^2$, де \bar{N} – середнє координаційне число, $\exp(-k_s r_0)$ – стала екранування Томаса-Фермі, що пов'язана із екрануванням іонного залишку валентними електронами, які не беруть участі у хімічному зв'язку, $k_s=4k_F/\pi a_0$, a_0 – борівський радіус, k_F – хвильовий вектор Фермі, $k_F^3=3\pi^2 N_e$, $N_e=n_V/\nu_b$,

$n_V = (z_\alpha/N_\alpha + z_\beta/N_\beta)$, $\nu_b = d^3 / \sum_\gamma R_\gamma^3 N_{b\gamma}$, n_V – кількість електронів, які беруть участь у зв'язку, N_α , N_β – координаційні числа атомів α і β , ν_b – об'єм зв'язку. Множник $\sum_\gamma R_\gamma^3 N_{b\gamma}$ можна знайти як до-

буток кількості атомів даного сорту і числа всіх атомів у формулі, розділений на кількість лігандів.

Залежність ступеня іонності зв'язку заліза у шпінельній структурі, обчисленої за формулою (2а), від середнього координаційного числа \bar{N} можна зобразити у вигляді прямої для координат $f_i=f_i(1-1/\bar{N})$ у випадку $\omega=2$, $\omega=3$ (рис.2), причому валентність для $3d$ -перехідних металів дорівнює кількості валентних електронів z . Положення прямих $f_i=f_i(1-1/\bar{N})$ на графіку для $\omega=2$ і $\omega=3$ показує, що зростання кількості двовалентних катіонів заліза при даному значенні \bar{N} приводить до зростання ступеня іонності хімічного зв'язку.

Отже, зменшення ступеня оберненості при заміщенні іонів Mg на Zn приводить до збільшення середнього координаційного числа \bar{N} , що, в свою чергу, збільшує значення іонної складової зв'язку Fe-O. Це дозволяє стверджувати, що збільшення енергетичної відстані між точками D і E спектра визначається насамперед збільшенням гетерополярної складової енергії хімічного зв'язку.

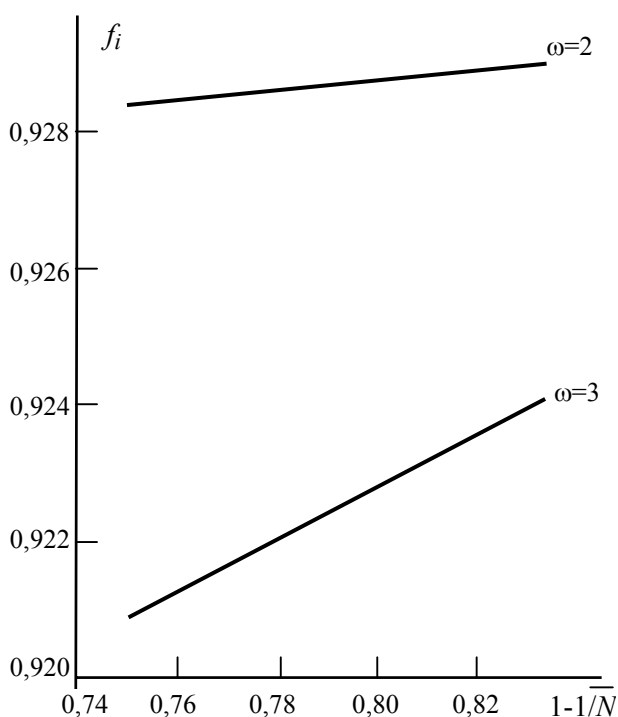


Рис.2. Ступінь іонності зв'язку Fe-O як функція середнього значення координаційного числа.

Незначне зменшення енергетичного зміщення E-краю поглинання (таблиця 1, рис.1а) може свідчити про збільшення вмісту іонів Fe²⁺ в октапозиціях, що також відповідає положенню прямих на рис.2.

Цікавими є катіонні заміщення у Mg-Zn-фериті, при якому співвідношення

$$\frac{\text{магнітні катіони}}{\text{немагнітні катіони}} \neq 2 \quad (\text{параметр } u \neq 0).$$

Спектри K-країв поглинання заліза показані на рис.1б,в.

Проведений аналіз для стехіометричних складів дозволяє застосувати викладені положення для не стехіометричних у катіонному відношенні Mg-Zn-феритів. Відхилення від стехіометрії приводить до збільшення частки іонів Fe²⁺ в октапозиціях (зменшення ΔE, таблиця 1). При цьому зменшення ступеня оберненості, характер якого відповідає визначеному в [14], при переході від стехіометрії до нестехіометрії супроводжується незначним зростанням ковалентності хімічного зв'язку, більш характерного для заміщення немагнітних іонів Mg і Zn на магнітні іони Fe (γ=0,053).

Отже, якісний аналіз ближньої тонкої структури рентгенівських спектрів K-країв поглинання заліза у магній-цинкових феритах показав, що

заміщення іонів магнію на більш великі іони цинку перерозподіляє катіони за підгратками шпінельної структури, що веде до пониження ступеня оберненості і зростання іонності зв'язку катіон заліза – аніон кисню. Не ізовалентне заміщення катіонів у структурі обумовлює зменшення ефективного заряду іонів заліза і зростання ковалентної складової хімічного зв'язку залізо-кисень. Ступінь оберненості при цьому визначається кількістю іонів цинку, що мають енергетичну перевагу до тетраоточення і витісняють з тетрапозицій іони заліза. Наведені висновки підтверджені розрахунками на основі даних рентгеноструктурного аналізу, що свідчить на користь можливості застосування рентгенівської адсорбційної спектроскопії для оцінки якості виробів, що виготовляються з магній цинкових феритів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Круничка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. - М.: Мир, 1976.
2. Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р. Рентгеновские спектры и химическая связь. - Киев: Наук. думка, 1981.
3. Fonda L. // J. Phys. Condens. Mater. - 1992. - 4. - P.8269-8303.
4. Солдатов А.В., Иванченко Т.С., Бианкони А. // ФТТ. - 1991. - 33, №9. - С.2783-2785.
5. Солдатов А.В., Иванченко Т.С., Бианкони А. // ФММ. - 1991. - №9. - С.2783-2785.
6. А.с. №1103740 (СССР) Ферритовый материал и способ его получения / Летюк Л.М., Конаев А.В., Гундарев В.Н. и др. // Открытия. Изобретения. - 1974. - №12.
7. Bajt S., Sutton S.R., Delaney J.S. // Phys.B. Condens. mater. - 1995. - 208-209. - P.243-244.
8. Ballal M.M., Mande C. // J. Phys. Chem. Solids. - 1977. - 36. - P.843-848.
9. Нефедов В.И. Уровни валентных электронов в химических соединениях. - М.: Атомиздат, 1975.
10. Hoydn Chen // J.Phys. Chem. Solids. - 1980. - 41, No.6. - P.641-645.
11. Husain M., Batra A. // Phys.B. Condens. mater. - 1989. - 100. - P.125-128.
12. Maruyama H., Harada I., Koboyashi K., Yamazani H. // Phys.B. Condens. mater. - 1995. - 208-209. - P.760-762.
13. Гасюк И.М., Конаев А.В., Остафійчук Б.К. // Тез. докл. Всероссийской научно-практической конференции "Оксиды. Физико-химические свойства и технология." - Екатеринбург, 1998. - С.74-75.
14. Ostafiyuchuk B.K., Kopayev O.V., Gasyuk I.M. // Functional materials. - 1999. - 6, No.4. - P.686-690.