

Б.К. Остафійчук, В.С. Бушкова, О.В. Копаєв, І.П. Яремій

Рентгеноструктурні та електронно-мікроскопічні дослідження діамантніно заміщених феритових систем

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: bushkovavira@rambler.ru

В даній роботі синтезовано магній-цинкові та нікель-алюмінієві ферити за допомогою технології золь-гель за участі автогоріння (ЗГА). На основі рентгеновських досліджень встановлено фазовий склад та структурні особливості діамантніно заміщених феритових систем. Показано, що отримані складні оксидні порошки агломеровані і складаються з декількох наночастинок з середнім розміром 20-35 нм. Встановлено режим охолодження частинок після проходження процесу автогоріння.

Ключові слова: золь-гель метод, ферит, шпінель, катіонний розподіл.

Стаття поступила до редакції 15.01.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

Ферити володіють цілим комплексом властивостей, до яких в першу чергу слід віднести поєднані в одному матеріалі властивості феромагнетика, діелектрика та напівпровідника. Завдяки цій обставині ферити широко використовують в приладах, що працюють в імпульсному режимі та на надвисоких частотах, де застосування металічних феромагнетиків унеможлиблюється через достатньо великі втрати на струми Фуко. На відміну від металів, важливою характеристикою феритів є високий питомий опір ρ , значення якого лежить в інтервалі 10³ – 10¹⁰ Ом·см [1]. Як величина питомого опору, так і магнітні властивості феритів в значній мірі залежать від їх складу та структури. Відкриття методу досягнення високої початкової магнітної проникності шляхом отримання змішаних феритів призвело до їх широкого практичного застосування та розширення наукових досліджень. Висока магнітна проникність в поєднанні з високим питомим опором дозволяє успішно використовувати такі ферити на низьких частотах. Завдяки явищу магнітострикції ферити знайшли практично не заміниме використання в якості магнітної складової в магнітоелектричних композиційних матеріалах [2].

В останні роки одним з провідних напрямків сучасного матеріалознавства є синтез різних речовин з частинками нанометрового розміру із заданими властивостями та створення функціональних матеріалів на їх основі. Це завдання виникло у зв'язку з прогресивним розвитком нанотехнологій, де використовуються нанокристалічні матеріали, що

володіють унікальними властивостями в порівнянні з крупнокристалічними матеріалами того ж хімічного складу. Для синтезу наноструктурованих систем розроблено достатню кількість методів, які дають змогу контролювати розміри та форму наночастинок, а отже, і їх фізико-хімічні властивості. Відомо [3], що структура та відповідно властивості матеріалів формуються на стадії їх виготовлення. Очевидно, що вибір технології отримання наноматеріалів має важливе значення для забезпечення їх стабільних і оптимальних експлуатаційних характеристик.

Метою даної роботи є синтез, рентгеноструктурні та електронно-мікроскопічні дослідження феритів наступних систем: $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, де $x = 0, 0.2, 0.44, 0.5, 0.55, 0.6$ і $NiAl_yFe_{2-y}O_4$, де $y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$.

I. Експериментальна частина

Методи синтезу нанорозмірних порошків умовно можна розділити на фізичні та хімічні, однак, більшість хімічних методів базується на фізичних явищах. На сьогоднішній день при отриманні феромагнітних оксидних матеріалів велика увага приділяється хімічним методам гомогенізації феритоутворюючих компонентів [4, 5], що забезпечує високу хімічну однорідність і активність феритових порошків. За останні роки золь-гель метод [6] синтезу нанокристалів привернув до себе увагу завдяки низькій температурі синтезу і високій гомогенності частинок за розмірами. Золь-гель метод – це технологічний процес, який включає отримання

золю та послідовне перетворення його на гель [7], і дозволяє отримувати різноманітні за структурою та властивостями матеріали.

Магній-цинкові та нікель-алюмінієві ферити було отримано за допомогою ЗГА-методу [8]. Фазовий склад контролювався за допомогою рентгеноструктурного аналізу, який проводився на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням $\text{Cu}(K\alpha)$ -випромінювання. Розподіл катіонів за тетра- та октапіддратками структури магній-цинкових зразків визначено за допомогою повнопрофільного методу Рітвельда. Морфологію порошоків досліджено за допомогою растрового електронного мікроскопа NeoScope JSM-5000 виробництва JEOL.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Експериментальні рентгенівські дифрактограми зразків системи $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ зображено на рис. 1. Згідно проведеного аналізу рентгенівські дифрактограми порошоків, отриманих ЗГА-методом, вказують на кубічну структуру шпінелі просторової групи $Fd3m$. Це означає, що ферити утворилися безпосередньо після проходження процесу автогоріння ксерогелю.

Як видно з рентгенівських дифрактограм магній-цинкових зразків всі вони практично однофазні. При заміщенні йонів Mg^{2+} йонами Zn^{2+} спостерігається

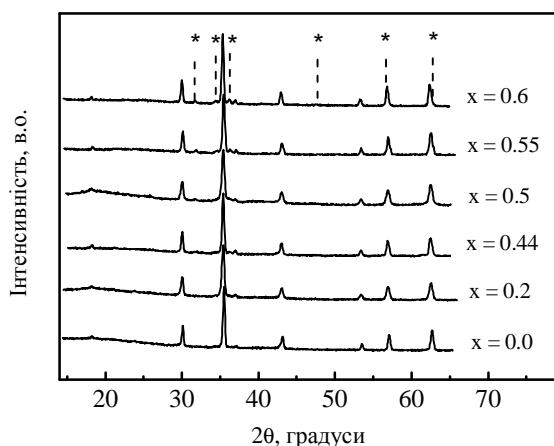


Рис. 1. Дифрактограми магній-цинкових феритів, де * – фаза оксиду цинку.

присутність фази ZnO , кількість якої зростає зі збільшенням параметра x в системі $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Максимальний вміст фази ZnO , який становить 3 % від загального складу, спостерігається для зразка $\text{Mg}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

На рис. 2 показано рентгенівські дифрактограми феритів системи $\text{NiAl}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4$. На відміну від магній-цинкових порошоків, нікель-алюмінієві зразки не містять ніяких додаткових фаз. Ретельний аналіз

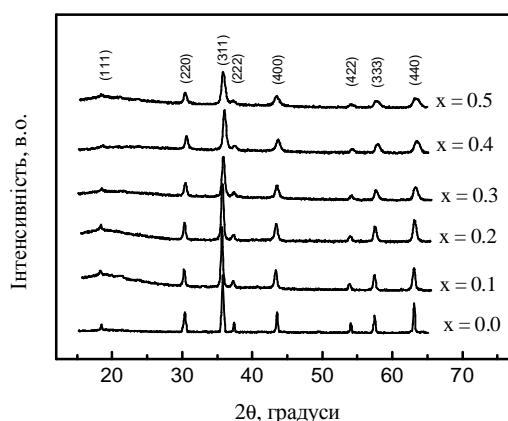


Рис. 2. Дифрактограми порошоків системи $\text{NiAl}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4$.

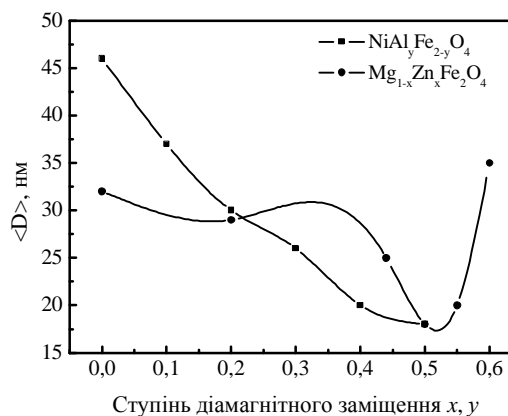


Рис. 3. Залежність середнього діаметра частинок від складу зразків.

дифрактограм даних зразків показав, що ширина дифракційних максимумів збільшується зі збільшенням вмісту алюмінію в даній системі. Середній діаметр частинок магній-цинкових та нікель-алюмінієвих порошоків встановлено з використанням формули Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{0,9l}{b \cdot \cos q}, \quad (1)$$

де β – ефективна півширина піку дифракції рентгенівських променів з довжиною хвилі λ на кути θ . Залежність розміру кристалітів отриманих порошоків від ступеня заміщення йонами Zn^{2+} і Al^{3+} відповідно магнієвого та нікелевого феритів показано на рис. 3.

Результат розрахунків показав, що розмір частинок нікель-алюмінієвих феритів зменшується зі зростанням кількості йонів Al^{3+} в складі зразків. Аналогічна тенденція зміни розміру частинок спостерігалася в нікель-алюмінієвих феритах [9], які були отримані за допомогою золь-гель синтезу.

Ретельний аналіз кривої залежності розмірів частинок системи $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ від ступеня x показав, що зі збільшенням вмісту йонів Zn^{2+} до $x = 0,5$ середній діаметр частинок зменшується і різко зростає при $x > 0,5$. В роботі [10] при дослідженні

Таблиця 1

Залежність сталої ґратки і рентгенівської густини від складу зразків.

$NiAl_yFe_{2-y}O_4$			$Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$		
y	a , нм	d_x , кг/м ³	x	a , нм	d_x , кг/м ³
0,0	0,8342	5,36	0,0	0,8383	4,51
0,1	0,8335	5,31	0,2	0,8383	4,69
0,2	0,8323	5,27	0,44	0,8406	4,88
0,3	0,8316	5,21	0,5	0,8406	4,93
0,4	0,8299	5,18	0,55	0,8407	4,98
0,5	0,8271	5,16	0,6	0,8416	5,01

нікель-цинкових феритів було встановлено, що присутність цинку в складі зразків ускладнює процес росту кристалів. Відомо, що ріст кристалів в процесі синтезу порошків залежить від різних параметрів, найбільш важливим з яких являється катіонний розподіл за підґратками шпінелі. Очевидно, у випадку магній-цинкових феритів на розмір кристалітів також в певній мірі впливає розподіл катіонів.

Морфологію магній-цинкового порошку при $x = 0,5$ показано на рис. 4. Порівняння розміру

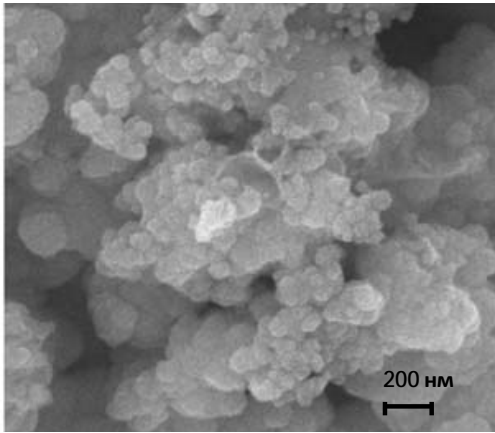


Рис. 4. Мікрофотографія феритового порошку, отриманого ЗГА-методом.

кристалітів згідно результатів рентгенаналізу та скануючої електронної мікроскопії свідчить про те, що отримані за допомогою ЗГА-методу феритові порошки утворюють агрегати.

В залежності від ступеня діамантного заміщення виявлено ряд особливостей в параметрах кристалічної структури досліджуваних зразків. Систему $NiAl_yFe_{2-y}O_4$ можна представити як твердий розчин ізоструктурних шпінельних компонент $NiAl_2O_4$ та $NiFe_2O_4$. Згідно закону Вегарда параметр ґратки a твердого розчину лінійно залежить від параметрів ґраток a_i компонент [11, 12]:

$$a = \sum_i a_i k_i \quad (2)$$

де k_i – концентрація i -ї компоненти. У випадку кубічної структури лінійна залежність об'єму її елементарної комірки від концентрації компонент твердого розчину описується наступним виразом [13]:

$$a^3 = \sum_i a_i^3 k_i \quad (3)$$

Оскільки йонний радіус Al^{3+} (0,061 нм) менший, порівняно з радіусом Fe^{3+} (0,067 нм) [14], то з ростом діамантного заміщення в системі $NiAl_yFe_{2-y}O_4$ за законом Вегарда повинна зменшуватись стала ґратки.

Аналогічно, система $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ являється твердим розчином шпінелей $MgFe_2O_4$ та $ZnFe_2O_4$. Тоді, зі збільшенням ступеня заміщення йонів Mg^{2+} (0,078 нм) на Zn^{2+} з більшим йонним радіусом (0,083 нм) [15], слід очікувати росту параметра ґратки даної системи.

В таблиці 1 наведено для зразків обох систем значення сталої ґратки a та рентгенівської густини d_x , які отримано за наступними формулами:

$$a = \frac{l}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4)$$

Таблиця 2

Розподіл катіонів в магній-цинкових феритах

Ступінь заміщення, x	Катіонний розподіл йонів за підґратками шпінелі
0.0	$(Mg_{0,22}Fe_{0,78})[Mg_{0,78}Fe_{1,22}]O_4$
0.2	$(Mg_{0,21}Zn_{0,20}Fe_{0,59})[Mg_{0,59}Fe_{1,41}]O_4$
0.44	$(Mg_{0,11}Zn_{0,44}Fe_{0,45})[Mg_{0,45}Fe_{1,55}]O_4$
0.5	$(Mg_{0,11}Zn_{0,50}Fe_{0,39})[Mg_{0,39}Fe_{1,61}]O_4$
0.55	$(Mg_{0,08}Zn_{0,55}Fe_{0,37})[Mg_{0,37}Fe_{1,63}]O_4$
0.6	$(Mg_{0,04}Zn_{0,60}Fe_{0,36})[Mg_{0,36}Fe_{1,64}]O_4$

де l – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, q – кути, на яких спостерігались піки, h, k, l – індекси Міллера;

$$d_x = \frac{8M}{N_a a^3}, \quad (5)$$

де M – молярна маса зразка, N_a – стала Авогадро.

Судячи з табличних даних, зміна параметра кристалічної ґратки порошоків системи $NiAl_yFe_{2-y}O_4$, на відміну від зразків складу $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, підпорядковується закону Вегарда. Незначне відхилення від співвідношення (3) для магній-цинкових зразків може бути наслідком дефектності структури твердого розчину.

Розподіл катіонів за підґратками шпінелі можна визначити на основі рентгенівських дифрактограм за вузлами кристалічної ґратки, використовуючи залежність інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній від положення атомів у елементарній коміріці та їх атомного номера. Відомо [16], що для матеріалів зі структурою шпінелі відбивання від площин (220) і (422) відповідають дифракції на тетраедричних катіонах, а відбивання від площини (222) – на октаедричних. Відношення інтенсивностей I_{220}/I_{400} є чутливим до зміни катіонного розподілу, а відношення I_{111}/I_{400} – до зміни кисневого параметру.

Магній-цинкові ферити належать до типу змішаних феритів. У змішаних феритах, крім йонів Fe^{3+} , містяться ще два види катіонів, які мають тенденцію займати ті ж пустоти кристалічної ґратки, які вони займають у відповідних моноферитах. Наприклад, в змішаних феритах зі структурою нормальної шпінелі, а саме $Zn_xCd_{1-x}Fe_2O_4$, катіони Zn^{2+} і Cd^{2+} займають тетраедричні пустоти в той час, як катіони Fe^{3+} розташовуються в октаедричних проміжках [17]. Якщо тверді розчини двох феритів володіють структурою оберненої шпінелі, то половина катіонів Fe^{3+} знаходиться в тетраедричних, а друга половина та інші характерні для даної шпінелі катіони – в октаедричних пустотах. Ситуація не повинна змінюватися й для випадку, коли тверді розчини складатимуться з нормальної та оберненої шпінелей. Так, якщо до складу змішаної шпінелі входять йони Zn^{2+} або Cd^{2+} , то вони займають тетраедричні проміжки, а йони Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} та інші – октаедричні. В міру збільшення концентрації шпінелі з нормальною структурою відповідно зменшується кількість катіонів Fe^{3+} в тетрапустотах. Останні витісняються катіонами Zn^{2+} та Cd^{2+} в октаедричні проміжки. Однак, в залежності від способу та умов отримання, можливі певні відхилення від вищевказаних правил. Відомо [18, 19], що катіони Mg^{2+} та Ni^{2+} , які містяться в змішаних феритах, після швидкого

охолодження можуть займати як окта- так і тетрапозиції.

Представляло інтерес визначити розподіл катіонів за тетра- та октапідґратками структури магній-цинкових зразків. Кількість фази ZnO в зразках настільки мала, що її впливом на катіонний розподіл можна знехтувати. З урахуванням цього отримано структурні формули для кожного з досліджуваних зразків, які приведено в таблиці 2.

Згідно табличних даних незначна частина катіонів Mg^{2+} займає положення в тетраґратці, витісняючи таким чином катіони Fe^{3+} в октапідґратку. Як правило, катіони Zn^{2+} проявляють тенденцію до розміщення в тетрапідґратці шпінелі, що підтверджується експериментально.

Оскільки ЗГА-метод є мало вивченим способом отримання наноматеріалів, представляло інтерес на основі даних розподілу катіонів за підґратками магній-цинкових феритів встановити режим охолодження частинок після проходження процесу автогоріння. В загальному структуру феритів системи $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ можна описати наступною формулою $(Zn_xMg_{1-x-l}Fe_l)[Mg_lFe_{2-l}]O_4$, де l – ступінь оберненості структури шпінелі.

Катіонний розподіл магнієвих феритів чутливий до температурно-часового режиму. Згідно роботи [20] при швидкому охолодженні фериту $MgFe_2O_4$, отриманого керамічним способом при $T = 1473$ К, ступінь оберненості структури шпінелі становить 0,78. При повільному охолодженні магнієвого фериту параметр $l \approx 1$. Як видно з таблиці 2, ступінь оберненості шпінелі $MgFe_2O_4$ при швидкому охолодженні співпадає з його числовим значенням для фериту магнію, який отримано ЗГА-методом.

Висновки

Таким чином, з точки зору розуміння кінетики процесів, що протікають при синтезі матеріалів ЗГА-методом, можна зробити важливий висновок: процес формування феритів завершується за дуже короткий проміжок часу, тому частинки порошоків після проходження автогоріння встигають швидко охолотитися, що впливає на їх розміри. За даними катіонного розподілу магній-цинкових феритів встановлено, що після проходження процесу автогоріння швидкість охолодження частинок відповідає режиму гартування.

Остафійчук Б.К. – чл.-кор. НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор.

Бушкова В.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант.

Копачев О.В. – кандидат технічних наук, доцент.

Яремій І.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] Е.С. Боровик, В.В. Еременко, А.С. Мильнер, Лекции по магнетизму (Физматлит, Москва, 2005).
- [2] J. Ma, J.M. Hu, Z. Li, *Recent. Adv. Mater.* 23, 1062 (2011).
- [3] А.В. Копасєв, V.S. Bushkova, *Acta Physica Polonica A* 117(1), 25 (2010).
- [4] А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, В.А. Елшанский, *Неорганические материалы* 36(4), 431 (2000).
- [5] К.С. Мартиросян, П.Б. Авакян, М.Д. Нерсеян, *Неорганические материалы* 38(4), 489 (2002).
- [6] С.Г. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (San Diego, Academic Press, 1990).
- [7] Sumio Sakka, *Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications* (New York, Kluwer Academic Publishers, 2004).
- [8] А.В. Копасєв, Б.К. Остафійчук, І.П. Яремій, І.Я. Вилка, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* 10, 79 (2007).
- [9] А.Т. Raghavender, R.G. Kulkarni, K.M. Jadhav, *Chinese journal of physics* 46(3), 366 (2008).
- [10] Ch. Upadhyay, H.C. Verma, *J. of Appl. Physics* 95(10), 5746 (2004).
- [11] L. Vegard, H. Dale, *Kristallogr.* B 67, 148 (1928).
- [12] C.G. Whinfrey, D.W. Eckort, A.T. Tauber, *J. American. Chem. Soc.* 82(11), 2695 (1960).
- [13] Г.П. Костикова, Ю.П. Костиков, *Неорганические материалы* 29(8), 1136 (1993).
- [14] Т.Д. Бакума, М.П. Мазур, *Фізика і хімія твердого тіла* 7(2), 256 (2006).
- [15] Г.В. Самсонов, *Физико-химические свойства окислов* (Металлургия, Москва, 1978).
- [16] Л.И. Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов* (Государственное издательство физико-математической литературы, Москва, 1961).
- [17] Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эпштейн, *Ферриты. Строение, свойства, технология производства* (Энергия, Ленинград, 1968).
- [18] В.К. Ostafiychuk, O.V. Kopayev, I.M. Gasyuk, *Functional Materials* 6(4), 686 (1999).
- [19] A.V. Kopayev, B.K. Ostafiychuk, I.Y. Vylka, D.L. Zadnipyryannyu, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech* 40(4), 255 (2009).
- [20] S. Hafner, *Schweiz. miner. und petrogr. Mitt.* 40(2), 207 (1960).

В.К. Ostafiychuk, V.S. Bushkova, A.V. Kopayev, I.P. Yaremiy

X-ray and Electron Microscopic Studies of Diamagnetic Substituted Ferrite Systems

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: bushkovavira@rambler.ru*

In this paper the magnesium-zinc and nickel-aluminum ferrites were synthesized using the method of sol-gel with participation of autocombustion process. By means of X-ray investigation it was determined the phase composition and structural features of the diamagnetic substituted ferrite systems. It was shown that the resulting complex oxide powders are agglomerated and consist of several nanoparticles with an average size of 20-35 nm. It was found cooling mode of particles after passing of autocombustion process.

Keywords: sol-gel method, ferrite, spinel, cationic distribution.