

PACS: 61.50.Ah

UDC: 539.26, 544.022

Катіонний розподіл у наночастинках феритів складу $Zn_xFe_{3-x}O_4$

К.О. Мозуль, О.В. Шурінова

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Свободи 4, 61022, Харків, Україна
mozul@karazin.ua*

ORCID: 0000-0003-3373-8821, 0000-0003-3616-9775

DOI: 10.26565/2222-5617-2021-34-01

Методом хімічної конденсації синтезовано нанодисперсні порошки цинкзаміщеного магнетиту $Zn_xFe_{3-x}O_4$ з вмістом іонів цинку $x = 0.0 \div 0.5$. Рентгенівські спектри показали однофазність порошків та їх належність до кубічної структури фериту типу шпінелі. За результатами рентгенівських та електронно-мікроскопічних досліджень визначені розміри частинок для усіх синтезованих систем. Середній розмір частинок феритів за даними отриманими з рентгенівських спектрів з використанням формули Селякова-Ширера склав ~ 7 нм, при максимальному розмірі частинок близько 10 нм. За даними мікроскопії діапазон розмірів частинок склав $3 \div 13$ нм із середнім значенням у 6.5 нм. Проведено дослідження катіонного розподілу двома способами. В якості першого способу було обрано метод Пуа, який заснований на зв'язку між параметром решітки a й характеристичними відстанями катіон-аніон. Другим способом було вибрано визначення катіонного розподілу за результатами вимірювання намагніченості. При цьому використовувалася формула зв'язку питомої намагніченості при 0 К з числом магнетонів Бора на формульну одиницю. При цьому в формулу була введена поправка, пов'язана з малим розміром частинок і, відповідно, великим пайовим внеском приповерхневої області зі «скошеною» магнітною структурою. Було виміряно параметри кристалічної решітки і намагніченість. Отримані дані лягли в основу розрахунків катіонного розподілу, згідно з яким ферити з концентрацією $x \leq 0.2$ мають обернену структуру шпінелі, тобто іони цинку локалізуються тільки в октаедричних позиціях, а при концентрації $0.3 \leq x \leq 0.5$ – змішану структуру шпінелі з мінімальним ступенем оберненості 80% при концентрації іонів цинку $x = 0.5$.

Ключові слова: шпінель, катіонний розподіл, параметр решітки, намагніченість, ступінь оберненості.

Cationic distribution in nanoparticles of ferrites of $Zn_xFe_{3-x}O_4$ composition

К.А. Mozul, E.V. Shurinova

V. N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., Kharkiv 61022, Ukraine

Nanodispersed powders of zinc-substituted magnetite $Zn_xFe_{3-x}O_4$ with the content of zinc ions $x = 0.0 \div 0.5$ were synthesized by the method of chemical condensation. X-ray spectra showed single-phase powders and their belonging to the cubic structure of spinel-type ferrite. According to the results of X-ray and electron microscopic studies, the particle sizes for all synthesized systems were determined. The average particle size of ferrites according to data obtained from X-ray spectra using the Selyakov-Shearer formula was ~ 7 nm, with a maximum particle size of about 10 nm. According to microscopy, the particle size range was $3 \div 13$ nm with an average value of 6.5 nm. The study of cation distribution was carried out in two ways. The Poix method was chosen as the first method, which is based on the relationship between the lattice parameter a and the characteristic cation-anion distances. The second method was chosen to determine the cation distribution by measuring the magnetization. The formula for coupling the specific magnetization at 0 K with the number of Bohr magnetons per formula unit was used. An amendment was introduced into the formula due to the small particle size and, accordingly, the large share contribution of the near-surface region with a "canted" magnetic structure. The parameters of the crystal lattice and the magnetization were measured. The obtained data formed the basis of cation distribution calculations, according to which ferrites with a concentration of $x \leq 0.2$ have an inverted spinel structure, ie zinc ions are localized only in octahedral positions, and at a concentration of $0.3 \leq x \leq 0.5$ – a mixed spinel structure with a minimum degree of inversion of 80% at a concentration of zinc ions $x = 0.5$.

Keywords: spinel, cation distribution, lattice parameter, magnetization, degree of inversion.

Катионное распределение в наночастицах ферритов состава



К.А. Мозуль, Е.В. Шурінова

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, м. Свободы 4, 61022, Харьков, Украина

Методом химической конденсации синтезированы нанодисперсные порошки цинкзамещенного магнетита $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с содержанием ионов цинка $x=0.0\div 0.5$. Рентгеновские спектры показали однофазность порошков и их принадлежность к кубической структуре феррита типа шпинели. По результатам рентгеновских и электронно-микроскопических исследований определены размеры синтезированных систем. Средний размер частиц ферритов по данным, полученным из рентгеновских спектров с использованием формулы Селякова-Ширера, составил ~ 7 нм, при максимальном размере частиц порядка 10 нм. По данным микроскопии размеры частиц находятся в диапазоне $3 \div 13$ нм со средним значением в 6.5 нм. Проведено исследование катионного распределения двумя способами. В качестве первого способа выбран метод Пуа, основанный на связи между параметром решетки a и характеристическими расстояниями катион-анион. Вторым способом было выбрано определение катионного распределения по результатам измерения намагниченности. При этом использовалась формула связи удельной намагниченности при 0 К с числом магнетонов Бора на формульную единицу. При этом в формулу была введена поправка, связанная с малым размером частиц и, соответственно, большим долевым вкладом приповерхностной области со «скошенной» магнитной структурой. Измерены параметры кристаллической решетки и намагниченность. Полученные данные легли в основу расчетов катионного распределения, согласно которому ферриты с концентрацией $x \leq 0.2$ имеют обращенную структуру шпинели, то есть ионы цинка локализируются только в октаэдрических позициях, а с $0.3 \leq x \leq 0.5$ – смешанную структуру шпинели с минимальной степенью обращенности 80 % при концентрации ионов цинка $x = 0.5$.

Ключевые слова: шпинель, катионное распределение, параметр решетки, намагниченность, степень обращенности

Вступ

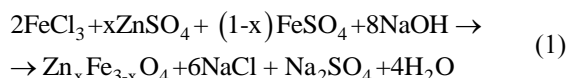
Основні властивості феритів зі структурою шпінелі обумовлені не тільки природою металевих іонів що входять до складу фериту, але і, в значній мірі, їх розподілом по тетраедричних (А) і октаедричних (В) міжвузлях. Кількісною характеристикою катіонного розподілу служить ступінь оберненості I , яка визначається як число 2-х валентних іонів в октаедрі, або число 3-х валентних іонів в тетраедрах на формульну одиницю фериту $MeFe_2O_4$; $I=1$ відповідає оберненій, $I=0$ – нормальній шпінелі, при $0 < I < 1$ має місце змішана структура.

При утворенні твердого розчину феритів з протилежним ступенем оберненості характер її зміни в залежності від хімічного складу може виявитися досить складним. Так, в системі цинкзаміщеного літєвого фериту $Zn_yLi_{0.5-0.5y}Fe_{2.5-0.5y}O_4$ [1] при переході від оберненої структури фериту літїю $Fe^{3+}[Li_{0.5}^{+}Fe_{2.5}^{3+}]O_4$ до нормальної структури фериту цинку $Zn^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4$ ступінь оберненості зменшується нелінійно, лише при $y = 0,4$ всі іони цинку займають, відповідно до теоретичними прогнозами [2], тетраедричні позиції, в той час як при менших концентраціях вони локалізуються також в октаедрах, причому для $y < 0,3$ октаедрична координація іонів Zn^{2+} переважає.

Метою даної роботи було дослідження катіонного розподілу в нанокристалах цинкзаміщеного магнетиту $Zn_xFe_{3-x}O_4$.

1. Метод отримання і атестація експериментальних зразків

Нанодисперсні порошки феритів складу $Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ з концентрацією $x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ були отримані методом хімічної конденсації з водних розчинів солей феритоутворюючих компонентів в розчині луку [3] відповідно до реакції:



Отриману в результаті реакції суміш витримують близько двох годин при $80^\circ C$ в водяній бані при постійному перемішуванні, потім до двох діб для остаточного «дозрівання» осаду, після чого багаторазово промивають дистильованою водою до $pH = 7,5-8,0$ та на (2-3) хв розміщують в ультразвуковий диспергатор для запобігання можливої агрегації феритових частинок.

Рентгенівські спектри зразків, отримані на автоматичному рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4 з джерелом монохроматизованого Со-випромінювання, оброблялися методом Ритвельда з використанням прикладних програм [4]. Характер дифрактограм підтвердив однофазність порошків і їх належність до кубічної структури фериту типу шпінелі (просторова група $Fd3m(227)$).

З дифрактограм з використанням формули Селякова ($D=K\lambda/\beta \cos\theta$, [5]) були визначені середні розміри частинок для всіх досліджених складів. Отримані значення лежать в інтервалі $5,8 \div 10,0$ нм. Цей результат узгоджується з результатом електронно-мікроскопічних досліджень, які показали, що діапазон значень $D = 3 \div 13$ нм, середнє значення $\langle D \rangle \approx 6,5$ нм. При цьому близько 80% частинок мають розмір $5,0 \div 9,0$ нм.

2. Експериментальні результати та їх аналіз

Досліджувана система $Zn_xFe_{3-x}O_4$ являє собою твердий розчин феритів заліза ($Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ – магнетит), який має структуру оберненої шпінелі, і цинку ($Zn^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4$), структура якого – нормальна.

Для визначення катіонного розподілу в нанокристалах $Zn_xFe_{3-x}O_4$ використовувалися два підходи. Перший з них (метод Пуа [6]) заснований на зв'язку між параметром кристалічної решітки a й характеристичними відстанями катіон-аніон.

$$a = 1,5396\alpha + 2,6667\beta [7]. \quad (2)$$

Тут α - відстань для іонів в тетраедричних позиціях, β – для іонів в октаедричних позиціях.

Значення α та β для катіонів, що входять до складу досліджуваної системи, наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Характеристичні відстані катіон-аніон [7]

Катіон	α , Å	β , Å
Fe ²⁺	2.003	2.18
Fe ³⁺	1.9	2.025
Zn ²⁺	1.991	2.140

Якщо в даній кристалографічній позиції знаходяться катіони не одного виду, то використовується величина ефективної відстані

$$\alpha_{ef} = \frac{\sum n_i \alpha_i}{\sum n_i} \quad \beta_{ef} = \frac{\sum n_i \beta_i}{\sum n_i}, \quad (3)$$

де n_i - мольна доля i -катіона в даній позиції, $\sum n_i = 1$ для тетраедричних позицій, $\sum n_i = 2$ для октаедричних позицій шпінелі.

У разі, коли досліджувана система являє собою твердий розчин (систему заміщення) типу обернена - нормальна шпінель, параметр решітки a буде залежати як безпосередньо від концентрації заміщуючих іонів, так і від ступеня оберненості фериту:

$$a = a_1 + (a_1' - a_1)x + (a_2' - a_1)(1-x) [1] \quad (4)$$

Тут a_1 - параметр решітки вихідного фериту; a_1' - параметр решітки фериту з концентрацією заміщуючих іонів $x=1$ і тим же ступенем оберненості, що і у вихідного фериту; a_2' - параметр решітки фериту з $x=0$ і ступенем оберненості, протилежній до I вихідного фериту.

У даній роботі для визначення ступеню оберненості структури I в нанокристалах цинкзаміщеного магнетиту $Zn_xFe_{3-x}O_4$ використовувалися формули (3) – (4) і експериментально отримані значення параметра кристалічної решітки. Залежність параметра a від концентрації цинку представлена на рис.1 спільно з передбачуваною лінійною залежністю для макроаналогів. величини a_1' - та a_2' у рівнянні (4) відповідають гіпотетичним розподілам $Fe^{3+} [Zn^{2+}Fe^{3+}]O_4$ та $Fe^{2+} [Fe_2^{3+}]O_4$.

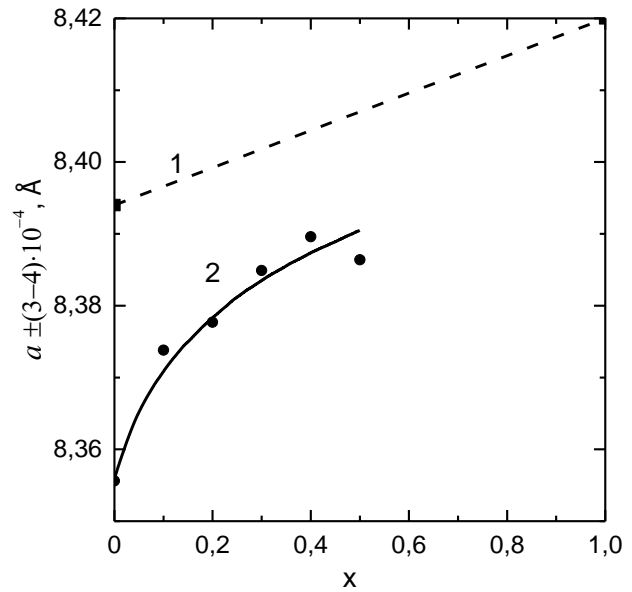


Рис. 1. Залежність параметра кристалічної решітки феритів складу $Zn_xFe_{3-x}O_4$ від концентрації іонів цинку:
1 макрокопічний аналог;
2 нанодисперсні порошкові зразки.

Катіонний розподіл було визначено також на підставі результатів вимірювання намагніченості. Слід зазначити, що в досліджуваному інтервалі концентрацій ($x = 0 \div 0,5$) не спостерігається типова для макроаналога явно виражена регулярна залежність намагніченості від вмісту цинку [8].

Для розрахунку використовувалася формула, що зв'язує питому намагніченість σ при $T=0$ К з числом магнетонів Бора n_B на формульну одиницю шпінелі $MeFe_2O_4$

$$n_B = \frac{M}{N_A \mu_B} \sigma, \quad [9] \quad (5)$$

де M -молярна маса речовини, N_A – число Авогадро. При цьому іону Fe^{2+} приписувалося деяке ефективне значення магнітного моменту $n_B \neq 4\mu_B$, яке визначалось за формулою (5) виходячи з реального значення намагніченості нанокристалів магнетиту, нижчого, ніж для макроаналога через «скошеність» магнітної структури в поверхневому шарі малих частинок [10] – $n_B^{ef}(Fe^{2+}) = 2.77 \mu_B$. Записавши формулу досліджуваного фериту у вигляді $Zn_\delta^{2+}Fe_{1-\delta}^{3+} [Zn_{x-\delta}^{2+}Fe_{1-x}^{2+}Fe_{1+\delta}^{3+}]O_4$, отримуємо для результуючого магнітного моменту

Таблиця 2.

Катіонний розподіл в нанокристалах системи $Zn_xFe_{3-x}O_4$

x	a, Å	a ₁ , Å	a ₂ , Å	I _(a)	σ, А·м ² кг ⁻¹	n _B ^{ef} , μВ	I _(σ)	$\langle I \rangle = \frac{I(a) + I(\sigma)}{2}$	Катіонний розподіл
0.0	8.355	8.378	8.484	1	66.7	2.77	1	1	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ Fe ³⁺]O ₄
0.1	8.374			1.03	56.1	2.34	1.01	1.02	Fe ³⁺ [Zn _{0.1} ²⁺ Fe _{0.9} ²⁺ Fe ³⁺]O ₄
0.2	8.378			0.997	54.3	2.27	0.995	0.996	Fe ³⁺ [Zn _{0.2} ²⁺ Fe _{0.8} ²⁺ Fe ³⁺]O ₄
0.3	8.385			0.946	74.4	3.12	0.871	0.909	Fe _{0.91} ³⁺ Zn _{0.09} ²⁺ [Zn _{0.21} ²⁺ Fe _{0.7} ²⁺ Fe _{1.09} ³⁺]O ₄
0.4	8.390			0.882	57.6	2.43	0.923	0.903	Fe _{0.9} ³⁺ Zn _{0.1} ²⁺ [Zn _{0.3} ²⁺ Fe _{0.6} ²⁺ Fe _{1.1} ³⁺]O ₄
0.5	8.386			0.779	75.5	3.2	0.819	0.799	Fe _{0.8} ³⁺ Zn _{0.2} ²⁺ [Zn _{0.3} ²⁺ Fe _{0.5} ²⁺ Fe _{1.2} ³⁺]O ₄

$$n_B^{ef} = n_B^{ef}(Fe^{2+})(1-x) + n_B(Fe^{3+})(1+\delta) - n_B(Fe^{3+})(1-\delta) = 2.77(1-x) + 10\delta \quad (6)$$

звідки

$$\delta = \frac{n_B^{ef} - 2.77(1-x)}{10} = \frac{M\sigma / 5581 - 2.77(1-x)}{10} \quad (7)$$

Ступінь оберненості $I = 1 - \delta$.

У табл. 2 наведено вихідні експериментальні дані і результати розрахунків катіонного розподілу, отримані з використанням двох зазначених підходів, на рис.2 – залежність ступеня оберненості структури фериту від вмісту іонів цинку.

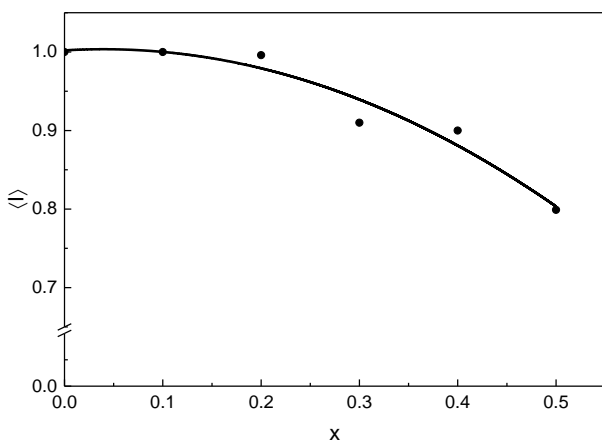


Рис. 2. Залежність ступеня оберненості структури фериту $Zn_xFe_{3-x}O_4$ від вмісту заміщуючих іонів.

Як видно з наведених даних, при концентрації $x \leq 0.2$ іони Zn^{2+} локалізуються тільки в октаедричних позиціях, тобто структура оберненої шпінелі зберігається. При подальшому збільшенні вмісту цинку ступінь оберненості зменшується і при $x = 0.5$ становить 80% фериту від вмісту іонів цинку.

Висновки

1. Шляхом дослідження параметрів решітки і намагніченості нанокристалічної феритової системи заміщення $Zn_xFe_{3-x}O_4$ з розміром частинок біля нижньої межі нанометрового діапазону показано, що, всупереч схильності іонів Zn^{2+} до тетраедричної координації, вони локалізуються переважно в октаедричних позиціях аж до максимальної дослідженої концентрації $x=0.5$.

References

1. T.R. Tatarchuk, NB Hamanyuk, DV Protsky. Solid State Physics and Chemistry, 9 (2), 363-367, (2008) (Т.Р. Татарчук, Н.Б. Гаманюк, Д.В. Процький. Фізика і хімія твердого тіла, 9 (2), 363-367, (2008)). [In Russian]
2. S. Krupička. Physik der Ferrite und der Verwandten magnetischen oxide, (Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 1973) 780 P. <https://doi.org/10.1007/978-3-322-83522-2>
3. Z. Sizova, A. Krishtal', E. Levitin, A. Koval' Abstracts of Paper of the VIII International Conference «Physical Phenomene in Solids», Kharkiv, Ukraine, 143, (2007).
4. E. Shelekhov, T. Sviridova. Met. Sci. Heat Treat., 42 (7), 309-313 (2000). <https://doi.org/10.1007/BF02471306>
5. N. Kachanov, L. Mirkin. Rentgenostrukturnyy analiz. Prakticheskoye rukovodstvo. (Mashgiz, Moscow, 1960) 215 p. (Н. Качанов, Л. Миркин. Рентгеноструктурный анализ. Практическое руководство. (Машгиз, Москва, 1960) 215 с). [In Russian]
6. Poix P. Compt. Rend. Acad., 292 (5), 1191-1196, (1981).

7. S.S. Lisnyak, M.P. Matkivskyy, I.Y. Perkatyuk. Ukr. khym. zhurn., **69** (8). 88-93, (2003). (С.С. Лісняк, М.П. Матківський, І.Й. Перкатюк. Укр. хим. журн., **69** (8). 88-93, (2003)). [In Russian]
8. Y. Sitidze, H. Sato. *Ferrites*. (Mir, Moscow, 1964). 407 p. (Ю. Сигидзе, Х. Сато. *Ферриты*. (Мир, Москва, 1964). 407 с). [In Russian]
9. J. Smit, J. Wijn. *Ferrites. Physical properties of ferrimagnetic oxids in relation to their technical applications*. (Philips Technical Library, 1959) 369 p.
10. J. Coey. Phys. Rev. Lett. **27** (17), 1140-1142, (1971). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.1140>