

## КИНЕТИКА КАТИОННОГО ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ПОДРЕШЕТКАМ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ В МЕТОДЕ КЛАСТЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

*Н. В. Пушкарев*

*Учреждение образования «Международный государственный  
экологический институт им. А. Д. Сахарова» Белорусского государственного  
университета, г. Минск, Республика Беларусь*

Существование таких эмпирических зависимостей, как правила Вегарда, Ретгерса, Неймана-Коппа и другие, основанных на законе аддитивности физических свойств твердых растворов, дало возможность разработать метод кластерных компонентов (МКК), в основе которого лежит предположение и том, что во многокомпонентной системе можно выделить такие образования – кластерные компоненты (кристаллические квазичастицы), поведение которых позволяет судить о свойствах всей системы [1]. Тогда, исходя из таких предпосылок, какое-либо свойство  $f$  сложной системы можно представить в виде аддитивной величины, определяющейся свойствами кластеров (кластерных компонентов)

$$f = \sum_i \alpha_i f_i, \quad (1)$$

где  $f_i$  – свойство  $f$  кластерного компонента  $i$ ;  $\alpha_i$  – концентрация  $i$ -го компонента в системе, а  $\sum_i \alpha_i = 1$ .

Этот метод хорошо себя зарекомендовал при описании концентрационных зависимостей свойств различных классов ферритов. В частности, результаты количественной оценки с помощью МКК степени обращенности  $\lambda$  ферритов-шпинелей, во многом определяющей магнитные свойства этого класса материалов, в зависимости от состава хорошо коррелируют с аналогичными, полученными другими методами. А поскольку параметр  $\lambda$  многих шпинелей зависит не только от состава, но и от их термической предыстории, представляется важным, с позиций прогнозирования материалов с наперед заданными свойствами, отслеживание его поведения во времени и при различных температурах термообработки. Постановка задачи в таком виде повышает требование к точности определения этого параметра. Ориентируясь на успех МКК в описании свойств многокомпонентных систем, есть основание ожидать, что этот метод в состоянии удовлетворить предъявляемые экспериментом требования и к его точности. Проверку таких ожиданий можно осуществить, применив МКК к шпинелям, параметр  $\lambda$  которых чувствителен к термической предыстории и претерпевает в ней существенные изменения. Прогнозируемые новые возможности МКК были опробованы нами при изучении кинетики степени обращенности на феррите магния  $MgFe_2O_4$ , способного в больших пределах изменять параметр катионного распределения  $\lambda$  в зависимости от температуры и времени изотермического отжига.

Пользуясь принятой методикой, распределение катионов по подрешеткам исследуемого феррита символически записывается в виде  $Mg_{1-\lambda}^{2+}Fe_{\lambda}^{3+} [Mg_{\lambda}^{2+}Fe_{2-\lambda}^{3+}]O_4^{2-}$ . Соответствующая ему матрица раствора имеет вид:

$$A = \begin{pmatrix} 1-\lambda & \lambda \\ \lambda & 2-\lambda \end{pmatrix}, \quad (2)$$

в которой первый столбец соответствует распределению  $Mg^{2+}$  по подрешеткам шпинельной структуры, второй –  $Fe^{3+}$ .

Разложив общую матрицу раствора (2) на элементарные матрицы кластерных компонентов (ЭМКК), получим однозначное представление твердого раствора в виде

$$\begin{pmatrix} 1-\lambda & \lambda \\ \lambda & 2-\lambda \end{pmatrix} = \alpha_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} + \alpha_2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где  $\alpha_1 = 1-\lambda$ ;  $\alpha_2 = \lambda$ ;  $A_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$ ;  $A_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$  – ЭМКК, представляющие собой следующие кластерные компоненты:  $Mg^{2+} [Fe_2^{3+}]O_4^{2-}$ ;  $Fe^{3+} [Mg^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$ .

Таким образом, согласно (1) свойство  $f$  рассматриваемой системы через свойства  $f_i$  кластерных компонентов запишется в виде:

$$f(\lambda) = (1-\lambda)f_{Mg^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}} + \lambda f_{Fe^{3+}[Mg^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}}. \quad (4)$$

В качестве  $f(\lambda)$  могут выступать параметр решетки, кислородный параметр, магнитный момент, структурная амплитуда, температура Кюри и другие характеристики, удовлетворяющие условию (1).

Для того чтобы воспользоваться соотношением (4), необходимо знать свойства  $f_i$  кластерных компонентов. Для рассматриваемой в настоящей работе системы наиболее удобно выбрать в качестве свойства  $f$  параметр кристаллической решетки  $a$ , так как, во-первых, он в основном зависит от катионного распределения по подрешеткам, во-вторых, его с достаточно высокой точностью можно экспериментально определить и, в-третьих, параметры решеток кластерных компонентов, описывающих исследуемый твердый раствор, известны.

Таким образом, выражение

$$a(\lambda) = (1-\lambda)a_{Mg^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}} + \lambda a_{Fe^{3+}[Mg^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}}, \quad (5)$$

где  $a_{Mg^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}} = 0,8470 \text{ нм}$ ;  $a_{Fe^{3+}[Mg^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}} = 0,8320 \text{ нм}$  – параметры решеток кластерных компонентов, можно использовать для изучения катионного распределения.

Для проведения указанных исследований образцы феррита магния были приготовлены по керамической технологии: феррит магния подвергался предварительному спеканию при 1520 К в течение четырех часов, затем – окончательному, также четырехчасовому, отжигу при 1370 К и закаливался в воде

### СЕКЦИЯ 3

Современные научные исследования в области физико-математических и технических дисциплин комнатной температуры. Закаленные образцы отжигались изотермически при более низкой температуре 880 К с различными временами выдержки и снова закаливались в воде.

Выбор окончательной температуры изотермического отжига для магниевого феррита определялся возможностью сравнения наших результатов по кинетике степени обращенности в магневом феррите с литературными [2], полученными из магнитных измерений с привлечением модели Нееля.

Период идентичности кристаллической решетки по причине соблюдения требований к точности эксперимента определялся по положению центра тяжести брэгговских рефлексов  $hkl$ , что позволило уменьшить ошибки, возникающие из-за их уширения и асимметрии. Параметр решетки рассчитывался по

формуле  $a = \frac{\lambda_{cp}}{2 \sin \Theta_{у.м.}} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  для кубической системы, где длина волны

рентгеновского излучения принималась как средняя между  $\lambda_{K\alpha_1}$  и  $\lambda_{K\alpha_2}$ , ко-

бальтового излучения  $\lambda_{cp} = \frac{2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}}{3}$ ,  $\Theta_{у.м.}$  – положение центра тяжести рефлекса  $hkl$ .

Как известно, точность определения параметра решетки зависит от точности определения угла дифракции и увеличивается с его возрастанием. Для определения параметра решетки  $Mg_{1-\lambda}^{2+}Fe_{\lambda}^{3+} [Mg_{\lambda}^{2+}Fe_{2-\lambda}^{3+}]O_4^{2-}$  были выбраны линии 555, 751 и 840, лежащие в области углов  $\Theta$ , позволяющих провести прецизионные изме-

рения. Центр тяжести определялся по общепринятой формуле  $\Theta_{у.м.} = \frac{\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \Theta J(\Theta) d\Theta}{\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} J(\Theta) d\Theta}$ ,

где  $J(\Theta)$  – интенсивность при угле дифракции  $\Theta$ .

На практике применение этой формулы сводилось к разбиению профиля линии на  $n$  частей и расположению этих частей вдоль оси  $x$  с соответствующими координатами  $x_i$ . Тогда положение центра тяжести брэгговского рефлекса определится из  $2\Theta_{у.м.} = 2\Theta_{x=0} + x_{у.м.} \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{n-1}$ , где  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  – значения углов дифракции, соответствующих началу и концу измерений профиля линии;  $\Theta_{x=0}$  – значе-

ние угла дифракции в максимуме рефлекса;  $x_{у.м.} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i J(x_i) \Delta x_i}{\sum_{i=1}^n J(x_i) \Delta x_i}$ . Измерение про-

филя линии проводилось поточечным сканированием с шагом  $\Delta 2\Theta = 0,01^\circ$  по постоянному числу импульсов. Погрешность в определении центра тяжести

рассчитывалась по формуле  $\Delta 2\Theta_{у.м.} = \frac{J_{\phi}}{J_{\lambda}} \frac{\sigma(J_{\phi})}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{nh}{6}\right)^2 + \varepsilon^2}$ , где  $J_{\lambda}$  и  $J_{\phi}$  – интен-

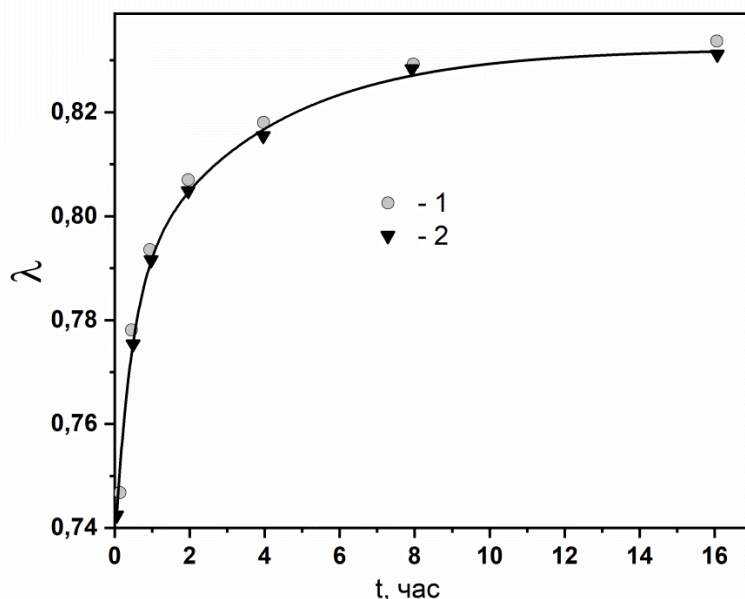
### СЕКЦИЯ 3

Современные научные исследования в области физико-математических и технических дисциплин сивности дифракционной линии и фона соответственно;  $\sigma(J_\phi)$  – погрешность в определении интенсивности фона;  $n$  – число перемещений счетчика в измеряемом интервале;  $h$  – шаг счетчика;  $\varepsilon = 2\Theta_{ц.м.} - 2\Theta_{1/2}$  – разность между серединой промеряемого интервала и положением центра тяжести.

Оценка погрешности в определении положения центра тяжести показала, что величина  $\Delta 2\Theta_{ц.м.} = \pm 0,01^\circ$ , что соответствует относительной погрешности в определении параметра решетки  $\frac{\Delta a}{a} \cong \pm 5 \cdot 10^{-4}$  или  $\pm 0,05\%$ . Учитывая, что для  $MgFe_2O_4$   $a \sim 8,400 \text{ нм}$ ,  $\Delta a \sim \pm 0,0001 \text{ нм}$ . Тогда можно ожидать, что по причине присутствия неучтенного вюстита ( $FeO$ ) абсолютная погрешность  $\Delta \lambda \leq \pm 0,01$ .

Полученная с помощью (3) кинетическая кривая представлена на рисунке, из которого видно, что результаты хорошо согласуются с аналогичными из работы (2), рассчитанными из намагниченности насыщения по модели Нееля.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что МКК может быть использован не только для количественной оценки распределения катионов по подрешеткам ферритов-шпинелей, но и для отслеживания его кинетических изменений.



**Рисунок – Зависимость степени обращенности от продолжительности изотермического отжига феррита магния при 880 К (1 – полученные с помощью МКК из соотношения (5); 2 – литературные данные [2])**

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Состав – дефектность – свойство твердых фаз. Метод кластерных компонентов / А. Н. Мень [и др.] ; под ред. Г. И. Чуфарова. – М. : Наука, 1977. – 248 с.
2. Epstein, D. J. Some properties of Quenched Magnesium Ferrites / D. J. Epstein, B. Frackiewicz // Journal of Applied Physics. – 1958. – V. 29, № 3. – P. 376–377.