

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

Механізм взаємодії MgO, ZnO та Fe₂O₃ при утворенні магній-цинкових феритів

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

В роботі вперше висвітлено механізм утворення феритів загального складу Mg_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (де x змінюється від 0 до 1 з кроком 0,1) з використанням методу кристалоквазіхімії. Показано виникнення дефектних фаз оксидів, взаємодія між якими призводить до утворення шпінельних структур магній-цинкових феритів.

Ключові слова: кристалоквазіхімічний метод, шпінель, ферит, вакансія, дефект, кристалохімія

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

The Mechanism of Interaction between MgO, ZnO and Fe₂O₃ at Formation of Magnesium-Zinc Ferrites

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

In work the formation mechanism of ferrite of general composition Mg_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (where x changes from 0 to 1 with step 0,1) with the use of method of crystalquasichemistry for the first time is reflected. Occurrence of defective phases of oxides is shown, interaction between which result in formation of spinel structures of magnesium-zinc ferrites.

Key words: ferrites, crystalquasichemistry, defective phases, spinel, magnesium-zinc ferrites.

Стаття постуила до редакції 07.09.2007; прийнята до друку 15.03.2008.

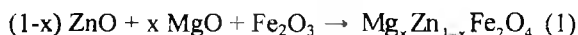
Вступ

Серед оксидних напівпровідників особливе місце займають ферити – високочастотні магнітні матеріали, які являють собою сполуки ферум (III) оксиду з оксидами інших металів [1]. Проте без достатньо глибокого розуміння дефектів кристалічної структури і знання процесів їх впливу на властивості напівпровідникових матеріалів неможливе використання таких кристалів і, тим більше, їх отримання з наперед заданими властивостями. Метою роботи є розгляд механізму взаємодії між магній, цинк та ферум (III) оксидами в синтезі магній-цинкового фериту з позицій кристалоквазіхімії [2].

I. Експериментальна частина

Зразки магній-цинкових феритів готували з таких вихідних речовин: Fe₂O₃ (ч.д.а.), MgO (х.ч.), ZnO (ч.д.а.). Реактивний феруму (III) оксид являв собою α-модифікацію. Були приготовлені суміші складу Mg_xZn_{1-x}Fe₂O₄, де x = 0 ÷ 1 (з кроком 0,1). Реагенти зважували на електронних аналітичних

вагах, ретельно гомогенізували в скляній ступці з використанням методу поступових розведень порошкових речовин. Утворення феритів відбувалося відповідно до реакції:



Ферити отримували твердофазним синтезом, в корундових тиглях, розташованих в ізотермічній зоні муфельної печі SNOL при температурі 1373 К в атмосфері сухого повітря на протязі 4 год. з наступним повільним охолодженням.

Рентгенівський фазовий аналіз синтезованих Mg-Zn феритів проводився на порошковому дифрактометрі HZG-4A: геометрія Брега-Брентано, Fek_α -- випромінювання, 46 кВ, 18 мА, крокове сканування 0,05°, експозиція 18 с.

Параметри структури визначалися методом Рітвельда за повним профілем дифрактограми, знятої в режимі покрової реєстрації. В основі методики лежить нелінійний зважений метод найменших квадратів для лінійної комбінації функцій псевдо-Фойгта, які описують дифракційний профіль рентгенівських рефлексів (2) та кусочно-лінійної апроксимації

дифракційного фону:

$$\Phi = P \times \frac{C_1}{H} \times \frac{1}{(1 + C_2 \times H^2 \times \Delta^2 2\theta)} + (1 - P) \times \frac{C_3}{H} \times \exp(C_4 \times H^2 \times \Delta^2 2\theta) \quad (2)$$

де P – параметр співвідношення стандартних функцій Гауса та Лоренца в профілі дифракційного піка; $C_1 - C_4$ – константи нормалізації інтегралів цих функцій; H – інтегральна напівширина профільних функцій; θ – кут дифракції.

II. Результати та обговорення

1. Реакції утворення феритів

Твердофазні реакції синтезу феритів у більшості випадків супроводжуються зміною маси зразків. Співставлення експериментальних та розрахункових значень, отриманих з уявлень про характер хімічних реакцій та зміну дефектності кристалічної решітки, дає можливість встановити істинну природу протікаючих процесів і реальну структуру твердих розчинів, що беруть участь у них.

Таблиця 1

Втрата маси магній, цинк та фурум (III) оксидів

Оксид	MgO	ZnO	Fe ₂ O ₃
$\Delta m, \%$	6,9	1,1	1,0

Таблиця 2

Хімічний склад та параметр комірки феритів складу $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

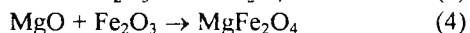
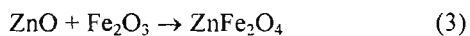
Значення x	Формула	a , нм
1,0	$MgFe_2O_4$	8,3811
0,9	$Zn_{0,1}Mg_{0,9}Fe_2O_4$	8,3831
0,8	$Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$	8,3905
0,7	$Zn_{0,3}Mg_{0,7}Fe_2O_4$	8,3937
0,6	$Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$	8,4014
0,5	$Zn_{0,5}Mg_{0,5}Fe_2O_4$	8,4089
0,4	$Zn_{0,6}Mg_{0,4}Fe_2O_4$	8,4151
0,3	$Zn_{0,7}Mg_{0,3}Fe_2O_4$	8,4219
0,2	$Zn_{0,8}Mg_{0,2}Fe_2O_4$	8,4304
0,1	$Zn_{0,9}Mg_{0,1}Fe_2O_4$	8,4331
0	$ZnFe_2O_4$	8,4392

Гравіметричний метод є досить простим і надійним та дозволяє проводити вимірювання з достатньо високою точністю. Відносна похибка визначення маси зразків не перевищувала $\pm 0,01\%$. Вихідні оксиди попередньо були прожарені (при тих же умовах), втрата маси яких (табл.1) враховувалась при приготуванні стехіометричних зразків феритів.

У результаті синтезу було отримано одинадцять зразків шпінельних твердих розчинів Mg-Zn феритів (табл. 2), рентгенівський фазовий аналіз яких підтвердив їх однофазність.

Подальше дослідження синтезованих зразків (магнітних, напівпровідникових, хімічних, каталітичних та інших властивостей) неможливе без знання механізму, за яким відбувається їх утворення.

У відповідності з рівняннями реакцій утворення шпінельних цинкового та магнієвого феритів на поверхні стикання фаз ZnO, MgO та Fe₂O₃ утворюється шпінельна фаза, тобто створюється послідовність шарів: ZnO | ZnFe₂O₄ | Fe₂O₃ та MgO | MgFe₂O₄ | Fe₂O₃ [3] за реакціями:



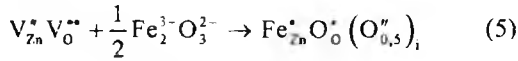
Коли розглядати процеси на поверхнях MgO чи ZnO (матриці), тоді Fe₂O₃ можна вважати домішкою і в результаті утворюватиметься дефектна фаза магній або цинк оксиду. Коли ж розглядати процеси на поверхні Fe₂O₃ (матриця), тоді MgO, ZnO - домішки, внаслідок чого утворюється дефектна фаза гематиту. Взаємодія дефектних фаз і призводить до утворення магнієвого та цинкового феритів.

Механізм поверхневих взаємодій між MgO, ZnO та Fe₂O₃ може відбуватися двома шляхами: коли дотримується стехіометрія катіонних підрешіток (механізм А) та коли дотримується стехіометрія в аніонних підрешітках (механізм Б). В даній роботі детально розглядається механізм А, тобто враховується стехіометрія за катіоном. Використання кристалоквазіхімічного підходу дозволяє простежити шляхи утворення MgFe₂O₄ та ZnFe₂O₄, оскільки механізм утворення магнієвого та цинкового фериту через дефектні фази є практично не вивченим.

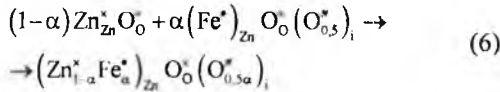
Найглибше пояснення цього механізму дає метод кристалоквазіхімії, який на відміну від кристалохімії враховує природу поверхневих активних центрів феритів [2].

2. Реакції, які відбуваються на поверхні ZnO

Якщо матрицею виступатиме ZnO, то суперпозиція її антиструктури з кристалохімічною формулою Fe₂O₃ призводить до утворення кристалоквазіхімічного кластеру:



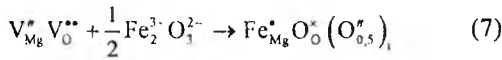
Оскільки матриця з кластером повинні разом складати 1 моль, то беремо для отримання цинк оксиду α молей кластеру (5) і $(1-\alpha)$ молей матриці (6):



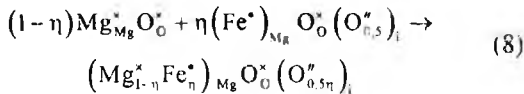
За (6) утворюється цинк оксид із дефектами вкорінений кисень $O_i^{\prime\prime}$ та електронними дефектами в підрешітці цинку.

3. Реакції, які відбуваються на поверхні MgO

Якщо матрицею виступатиме MgO, то суперпозиція її антиструктури з кристалохімічною формулою Fe₂O₃ призводить до утворення кристалоквазіхімічного кластеру:



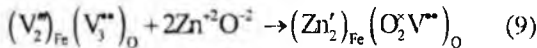
Оскільки матриця з кластером повинні разом складати 1 моль, то беремо для отримання магній оксиду η молей кластеру (7) і $(1-\eta)$ молей матриці (8):



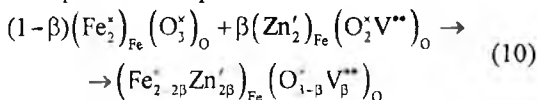
Утворюється магній оксид із дефектами вкорінений кисень $O_i^{\prime\prime}$ та електронними дефектами в підрешітці магнію.

4. Реакції, які відбуваються на поверхні Fe₂O₃ при взаємодії з ZnO

У даному випадку матрицею виступатиме ферум(III) оксид:

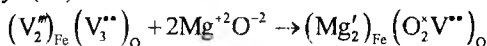


Отриманий кластер буде мати природу дефекту – аніонні вакансії. При сполученні β молей кластеру (9) з $(1-\beta)$ молей матриці, отримаємо 1 моль оксиду з аніонними вакансіями та електронними дефектами:

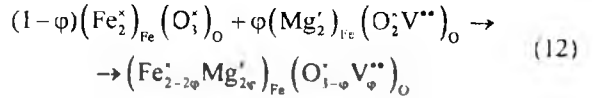


5. Реакції, які відбуваються на поверхні Fe₂O₃ при взаємодії з MgO

В даному випадку матрицею виступатиме ферум(III) оксид:



Отриманий кластер (11) буде мати природу дефекту – аніонні вакансії. При сполученні φ молей кластеру (11) з $(1-\varphi)$ молей матриці, отримаємо 1 моль оксиду з аніонними вакансіями та електронними дефектами:



В результаті утворюється гематит із дефектами катіонні вакансії та електронними дефектами в підрешітці феруму.

Таким чином, на основі розглянутих моделей процесів показано утворення дефектних фаз цинк оксиду (6), магній оксиду (8) та гематиту (10) і (12) з електронними дефектами в кристалічних підрешітках. Наступна взаємодія дефектних фаз (6)-(10), (8)-(12) і призводить до утворення цинкового та магнієвого феритів. При написанні квазіструктурного механізму утворення магнієвого та цинкового фериту слід враховувати, що метод кристалоквазіхімії передбачає резонанс кристалохімічної структури із антиструктурою шпінелі, а також те, що йони Zn^{2+} володіють високою спорідненістю до тетраедричних позицій, йони Mg^{2+} – спорідненістю до октаедричних позицій, а йони Fe^{3+} можуть розміщуватись в октаедричних та тетраедричних позиціях (табл. 3).

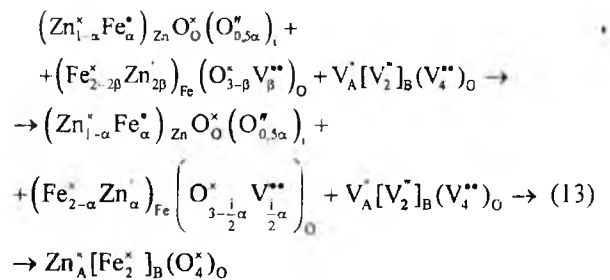
Таблиця 3

Енергії спорідненості катіонів до октаедричних позицій [4]

Йон	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺
E, кДж/моль	-25,1 ± 3,1	-22,2 ± 2,9	24,5 ± 3,6

Отже, квазіструктурний механізм процесів утворення шпінельних цинкового та магнієвого феритів запишеться наступним чином:

а) взаємодія між (6) і (10):

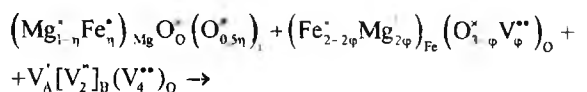


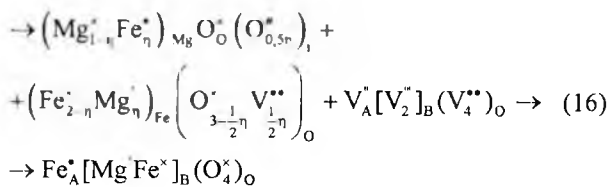
Тут β замінемо на α , виходячи з умови, що на 1 йон Zn^{2+} припадає 2 йони Fe^{3+} , тоді:

$$1 - \alpha + 2\beta = 1/2\alpha + 1 - \beta; \quad (14)$$

$$\beta = 1/2\alpha \quad (15)$$

б) взаємодія між (4) і (8):





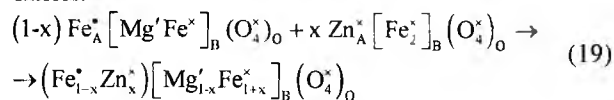
Тут φ замінюємо на η виходячи з умови, що на 1 йон $\text{Mg}^{\cdot 2}$ припадає 2 йони $\text{Fe}^{\cdot 3}$, тоді:

$$1 - \eta + 2\varphi = 1/2\eta + 1 - \varphi; \quad (17)$$

$$\varphi = 1/2\eta \quad (18)$$

Тверді розчини магній-цинкових феритів утворюються на основі магнієвого $\text{Fe}_{\text{A}}^{\cdot} [\text{Mg}^{\cdot} \text{Fe}^{\cdot}]_{\text{B}} (\text{O}_{\text{A}}^{\cdot})_0$ та цинкового $\text{Zn}_{\text{A}}^{\cdot} [\text{Fe}_{\text{B}}^{\cdot}] (\text{O}_{\text{A}}^{\cdot})_0$ феритів з гетеровалентними заміщеннями в катіонній підґратці. Механізм цього процесу в

загальному випадку запишеться наступним чином:



Висновки

Отже, застосування квазіструктурної методики дає можливість набагато глибше пояснити механізм одержання магнієвого та цинкового феритів, а також дозволяє виробити рекомендації для керування властивостями напівпровідникових матеріалів.

Література

1. Башкиров Л.А., Паньков В.В.. Механизм и кинетика образования ферритов. - Минск: Наука и техника, 1988. - 262 с.
2. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічная модель исследований в химии твердого тела // Неорганические материалы. - 1992. - Т.28, № 9. - С. 1913-1917.
3. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. - М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1963. - 275 с.
4. Резницкий Л.А. Энергии предпочтения катионов и образование твердых растворов шпинелей // Неорганические материалы. - 1984. - Т.20, № 11. - С. 1867-1869.

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Гаманюк Н.Б. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Процький Д.В. – аспірант кафедри теоретичної та прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.