

Распределение катионов в механосинтезированном магнетите

© С.И. Новиков, Е.М. Лебедева*, А.К. Штольц**, Л.И. Юрченко, В.А. Цурин, В.А. Баринов

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

** Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: novikov@imp.uran.ru

E-mail: barinov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2001 г.
В окончательной редакции 18 мая 2001 г.)

Методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии исследуется распределение катионов железа в решетке катиондефицитной шпинели $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ ($v = 0.153$), синтезированной путем механического измельчения гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в воде. Анализ мессбауэровских данных показывает, что механосинтезированный магнетит $\text{Fe}_{2.847}\text{O}_4$ в химическом отношении является гетерогенным соединением, в структуре которого реализуются наборы локальных окружений катионов $(\text{Fe}^{2.5+})_0$ для $v_0 \leq 0.1$, $v_1 \cong 0.12$, $v_2 \cong 0.18$, $v_3 \cong 0.26$ с распределением сверхтонких магнитных полей в широком интервале значений и максимумами вероятности $P(H)$ вблизи 37.0, 36.0, 34.0 и 30.0 МА/м.

Предположение Верви [1] о решающем влиянии двухвалентных катионов железа Fe^{2+} на механизм электропроводности магнетика и других соединений $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ ($0 \leq v \leq 1/3$) подтвердилось в 70-х годах [2–4] и получило неожиданное развитие при исследовании природы неустойчивости гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в условиях механического воздействия [5].

Известно [6–8], что оксиды железа со структурой шпинели ($Fd3m$) относятся к соединениям типа "вычитания" и сохраняют структурную устойчивость в широких пределах, начиная со стехиометрического магнетита Fe_3O_4 с 8 катионами Fe^{3+} в тетрапозициях (8*a* или А-места) и 16 катионами ($8\text{Fe}^{3+} + 8\text{Fe}^{2+}$) в октапозициях (16*d* или В-места) и включая соединение $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$, известное как $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в элементарной ячейке которого 1/9 часть всех регулярных кристаллографических позиция железа является вакантной из-за дефицита катионов Fe^{2+} (8Fe^{3+} в А- и $13^{1/3}\text{Fe}^{3+}$ в В-местах). Данная особенность системы Fe–O определила в свое время выбор механизма превращения гематит \rightarrow магнетит, протекающего в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при механическом воздействии, в пользу физической модели [5,9–11].

Однако анализ природы превращений, протекающих в твердых телах в условиях измельчения, не является достаточным без учета взаимодействия со средой измельчения и материалом измельчительных тел и сосудов. Известно [12–14], что дефицит катионов Fe^{2+} в соединениях $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ во всем интервале значений $0 \leq v \leq 1/3$ удается сравнительно просто реализовать с помощью химических методов, например путем проведения окислительно-восстановительных реакций в соответствующих условиях. Детальный анализ корреляций, установленных ранее при исследовании неустойчивости гематита при механических воздействиях [15,16], между степенью и типом загрязнения обрабатываемо-

го материала, кинетикой и направленностью протекания механохимических реакций свидетельствует о том, что превращение гематит \rightarrow магнетит при измельчении в действительности также имеет химическую природу, связанную с появлением в обрабатываемых порошках примесей железа, образующихся в результате истирания измельчительной гарнитуры.

Вместе с тем, учитывая особенности способа получения магнетита, не исключено, что по ряду параметров механосинтезированные шпинели будут отличаться от своих аналогов, полученных химическим способом в равновесных условиях. В данной работе представлены результаты исследования особенностей распределения катионов железа в структуре шпинелей, синтезированных путем механической обработки гематита в воде.

1. Эксперимент

Для исследования использовался химически чистый порошок гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием железа 69.0 mass.% и средним размером частиц $20 \mu\text{m}$. В качестве среды измельчения применялась дистиллированная вода в объеме 15–50 ml.

Механическая обработка гематита массой $m_p = 2 \text{ g}$ осуществлялась с помощью центробежно-планетарной мельницы "Pulverisette-5" (Fritsch GmbH) в герметически плотных сосудах объемом 80 ml, изготовленных из низкоуглеродистой стали, при величине соотношения массы измельчительных шаров ($d_b = 10 \text{ mm}$) к массе обрабатываемого порошка $m_b/m_p = 50$. Скорость вращения Ω_p несущей платформы мельницы во всех случаях была постоянной и составляла 47.1 s^{-1} ($N_p = 450 \text{ RPM}$) при скорости вращения сосудов $\omega_v = 89 \text{ s}^{-1}$ ($n_v = 850 \text{ RPM}$).

Таблица 1. Результаты химического анализа механосинтезированного магнетита

Образец	Fe _{tot} , mass.%	Fe ²⁺ , mass.%	Fe ³⁺ , mass.%	Стехиометрия
Fe _{3-v} O ₄ (<i>v</i> = 0)	72.37	24.12	48.25	Fe ₃ O ₄
Механосинтезированный	71.31	13.53	57.78	Fe _{2.847} O ₄
Fe ₃ O ₄ -F [2]	70.60	17.84		(Fe ₂ O ₃)(FeO) _{0.068}
γ-Fe ₂ O ₃	69.90	–	69.90	Fe _{2.66} O ₄

Контроль за содержанием катионов железа в обрабатываемом α-Fe₂O₃ осуществлялся с помощью химического анализа. Концентрация катионов Fe³⁺ в синтезированном магнетите определялась методом объемной комплексомерии с использованием в качестве индикатора сульфатсалициловой кислоты. Катионы Fe²⁺ фиксировались в виде монооксида железа и определялись путем титрования бехроматом калия в фенилатропиновой кислоте. Погрешность определения катионов железа составляла ±0.1 mass.%. Результаты анализа гематита после 30 h измельчения в 30 ml воды приведены в табл. 1.

Исследование структурно-фазового состояния порошков гематита на различных этапах измельчения проводилось методами рентгеновской дифракции в фильтрованном излучении Cu(K_α) и мессбауэровской спектроскопии ⁵⁷Fe в геометрии прохождения. Идентификация кристаллических фаз, формирующихся в гематите при протекании механохимических реакций, и расчет параметров структуры осуществлялись по всему набору полученных дифракционных линий. Построение теоретических дифрактограмм и расчет интенсивностей *I*_{hkl} отдельных рефлексов (*hkl*) производились с учетом координат катионов железа в соответствующих позициях решетки шпинели [8].

Мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe порошков α-Fe₂O₃ на различных этапах механической обработки были получены при 300 K на спектрометре с использованием источника ⁵⁷Co(Cr) и регистрацией гамма-излучения резонансным сцинтилляционным детектором. Для модельного расчета экспериментальных спектров и восстановления функций распределения сверхтонких полей *P*(*H*) использовался алгоритм, описанный ранее [17]. В отдельных случаях построение *P*(*H*) осуществлялось по методу регуляризации [18].

2. Результаты эксперимента

2.1. Структурные исследования. Кристаллическая структура гематита α-Fe₂O₃, одного из наиболее распространенных в природе металлических окислов, подробно изучена и описана в литературе [7,8,19,20].

На рис. 1 приведены фрагменты рентгеновских дифрактограмм, отражающих эволюцию структуры гематита при механическом измельчении в 30 ml воды. Из рис. 1 следует, что набор рефлексов, характерный для соединения α-Fe₂O₃ (рис. 1, *a*) с параметрами ромбоэдрической ячейки *a* = 0.5424 nm, α = 55°17' [19], в результате

механической обработки исчезает и формируется новая система линий (рис. 1, *b, c*), число и положение которых указывают на ГЦК-структуру шпинели (*Fd3m*) [18]. Параметр кристаллической решетки *a* составляет 0.838 и 0.837 nm для порошков гематита после 10 и 30 h дробления соответственно и приближается к значениям параметра решетки Fe₃O₄, известным из литературы [3–8]. При отжиге порошков (рис. 1, *d*) величина *a* возрастает до 0.84 nm при одновременном уменьшении ширины дифракционных линий и совпадает со значением параметра, измеренным на монокристалле магнетита.

Анализ данных по рентгеновской дифракции показывает, что значения параметра кристаллической решетки механосинтезированных шпинелей не только оказываются близкими в рамках данного эксперимента по измельчению, но и слабо зависят от условий его проведения. При уменьшении объема воды до 15 ml и сохранении всех прочих условий измельчения параметр кристаллической решетки синтезированного магнетита изменяется от 0.837 до 0.839 nm для порошков после 10 и 30 h обработки соответственно. Близкими к значениям *a* оказываются также и значения параметров шпинелей, полученных в 50 ml воды, несмотря на то что скорость восстановления гематита в этом случае снижается значительно.

Последнее обстоятельство, а также тот факт, что в дифрактограммах синтезированных шпинелей отсутствуют отражения от плоскостей, характерных для γ-Fe₂O₃, подтверждают доминирующее значение вклада в превращении гематит → магнетит при механическом измельчении и формировании катиондефицитных соединений Fe_{3-v}O₄ с концентрацией вакансий в пределах 0.06 < *v* < 0.16 [2–4].

Особенности заселенности плоскостей кристаллической решетки в синтезированных соединениях Fe_{3-v}O₄ определялись путем сравнения отношения интенсивностей дифракционных максимумов *I*_{h₁k₁l₁}/*I*_{h₂k₂l₂}, рассчитанных для концентрации вакансий *v* в соответствии со структурными амплитудами *F*_{hkl} катионов железа в позициях 8*a* и 16*d* структуры шпинели, с экспериментальными значениями для той же величины *v*. Типичное изменение интенсивностей рефлексов для ряда плоскостей (*hkl*) в зависимости от степени локализации вакансий по *A*- и *B*-местам решетки шпинели Fe_{2.847}O₄ показано на рис. 2. Сплошные линии на рис. 2 соответствуют изменению теоретических интенсивностей *I*_{h₁k₁l₁}/*I*_{h₂k₂l₂} для *v* = 0.153, рассчитанных для случаев, когда все вакансии локализованы либо в *A*-, либо в *B*-местах элементар-

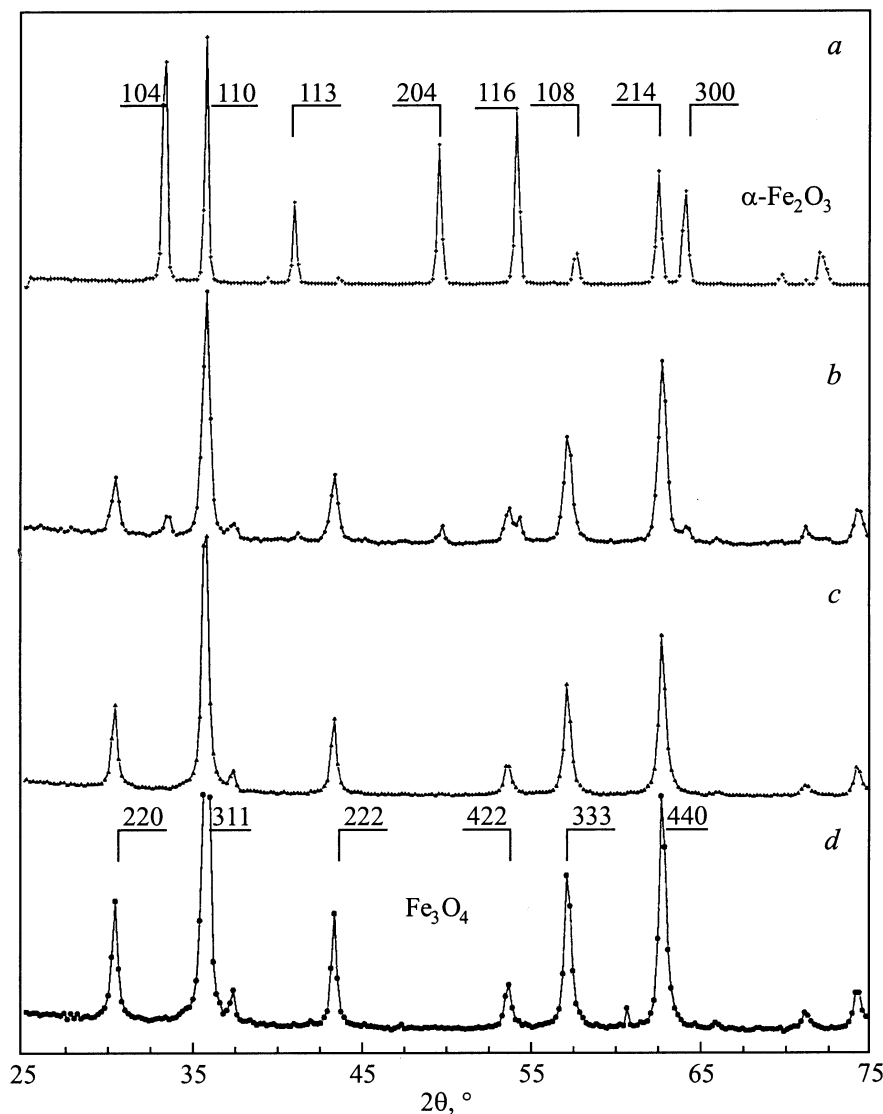


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм гематита на различных этапах измельчения в 30 ml воды: исходное состояние ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (a), измельчение в течение 10 (b) и 30 h (c); d — 30 h измельчения + отжиг при 1075 K.

ной ячейки. Экспериментальные значения приведенных интенсивностей для соответствующих плоскостей (hkl) соединения $\text{Fe}_{2.847}\text{O}_4$ показаны на рис. 2 стрелками.

Из рис. 2 следует, что распределение вакансий по разрешенным в структуре механосинтезированной шпинели местам не является равновероятным, а реализуется предпочтительным образом в октаэдрических позициях решетки в пределах 0.69–0.80 для кристаллографических плоскостей, отличающихся по типу и степени заселенности ионами. Учитывая, что точность измерения интенсивностей в дифрактограммах синтезированных соединений не превышает 10–15% вследствие значительного возрастания интенсивности фона I_b и уширения дифракционных максимумов, можно полагать, что в октаэдрических позициях $\text{Fe}_{2.847}\text{O}_4$ локализовано в среднем $74 \pm 12\%$ общего числа вакансий решетки. Для сравнения результаты нейтронографических исследований катион-

дефицитных шпинелей, синтезированных путем механического измельчения гематита при низком уровне энергии, показывают, что в решетке соединения $\text{Fe}_{2.818}\text{O}_4$ в энергетически более предпочтительных октаэдрических позициях находится около 75% вакансий [21,22]. Менее определенными в этом отношении являются данные о локализации катионов железа в шпинелях, синтезированных химическим способом в равновесных условиях. В частности, установлено, что в образцах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных путем окисления стехиометрического магнетита Fe_3O_4 при низких температурах, распределение вакансий приближается к статистическому [1,4,6]. По другим данным в октаэдрических позициях структуры шпинели локализовано более 90% вакансий [14,23].

Противоречивость сведений о параметрах локализации катионов в решетке шпинели позволяет предположить, что причина ее возникновения связана не столько

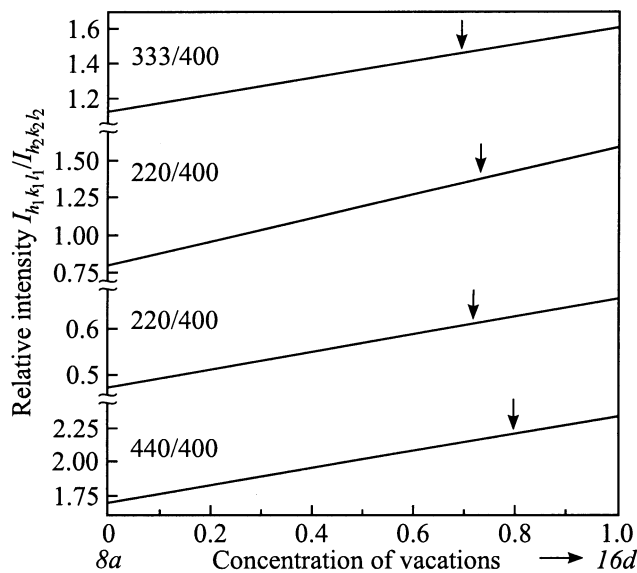


Рис. 2. Изменение относительных интенсивностей $I_{h_1 k_1 l_1} / I_{h_2 k_2 l_2}$ ряда структурных рефлексов магнетита, механосинтезированного в течение 30 h в 30 ml воды.

с особенностями применяемых способов синтеза соединений $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$, сколько с масштабами проявления неоднородностей в распределении катионов и возможностью их разрешения в рамках данной методики. Поскольку адекватность информации в дифракционных методах повышается с возрастанием степени гомогенности исследуемых твердых растворов и с увеличением объема пространственных выделений в многофазных соединениях, возможности дифракции при анализе химических неоднородностей в дисперсных порошках катиондефицитных шпинелей $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ ограничиваются характеристиками, усредненными по всему объему образца.

2.2. Мессбауэровские данные. Мессбауэровские спектры, полученные при $T = 300$ К для порошков гематита после различного времени обработки в 15 ml воды, представлены на рис. 3. Здесь же для сравнения показаны спектры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в исходном состоянии (рис. 3, *a*) и после 30 h измельчения и отжига в вакууме при 1075 К в течение 1 h (рис. 3, *e*). Из рис. 3 видно, что мессбауэровский спектр $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, представляющий собой в исходном состоянии единственный секстет линий, соответствующий $4a$ -положению катионов Fe^{3+} в ромбоэдрической ячейке корунда [19], в процессе механической обработки трансформируется в спектр (рис. 3, *d*), описываемый суперпозицией по крайней мере двух зеемановских секстетов. Однако из расчетов, выполненных по методу наименьших квадратов, следует, что лучшее описание экспериментальных спектров обеспечивается суперпозицией трех секстетов со значениями среднего сверхтонкого магнитного поля $\langle H_{hf} \rangle = 38.61$, 36.54 и 33.43 MA/m соответственно для компонентов *A*, *B* и *C* спектра гематита после 30 h измельчения. Значения $\langle H_{hf} \rangle$ для *A* - и *B*-компонентов не зависят от времени

измельчения вплоть до 30 h или от температуры отжига и отличаются несколько от известных данных для Fe_3O_4 [2–4]. Вместе с тем из рис. 3, *d* и *e* следует, что в отличие от дифрактограмм (рис. 1) форма спектров соответствующих порошков $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ претерпевает значительные изменения в процессе отжига в основном за счет изменения соотношения площадей мессбауэровских компонентов. Величина отношения S_{B+C}/S_A , составляющая 1.17 и 1.27 для спектров гематита после 10 и 30 h измельчения соответственно, возрастает при отжиге до значения 1.63 и указывает на приближение заселенности неэквивалентных позиций к равновесной, характерной для катионов в структуре идеальной шпинели.

Отметим, что мессбауэровские спектры, близкие по форме к представленным на рис. 3, *c* и *d*, ранее уже наблюдались для катиондефицитных шпинелей $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ ($0 \leq v \leq 0.33$) и могут соответствовать либо упорядоченному твердому раствору $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в матрице Fe_3O_4 [4], либо смеси стехиометрического магнетита с метастабильной фазой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3], либо нестехиометрическому магнетиту с отклонениями по составу в пределах $0.10 < v < 0.33$ [2]. Однако отсутствие в дифрактограммах механосинтезированных порошков рефлексов (321), (421), (500), характерных для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [4,6], свидетельствует в пользу последней модели.

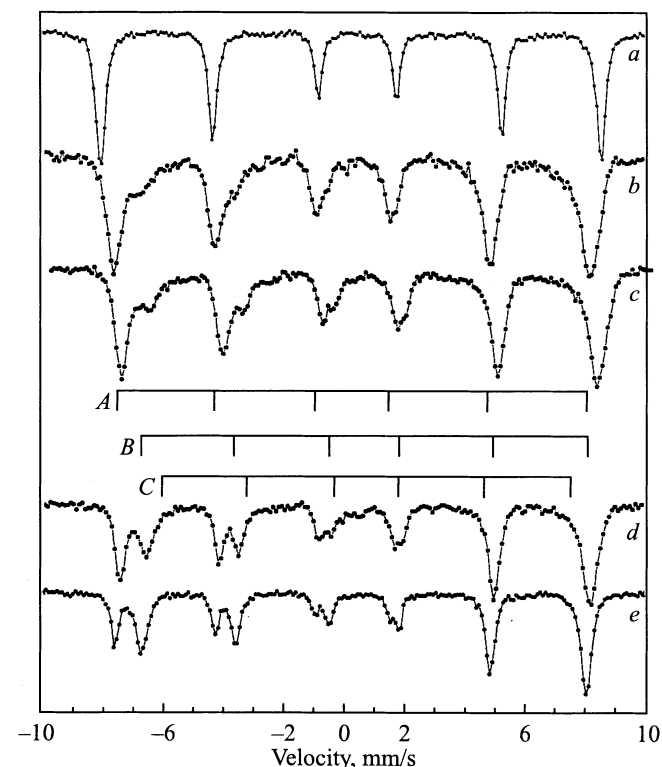


Рис. 3. Мессбауэровские спектры гематита на различных этапах измельчения в 15 ml воды: исходное состояние ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (*a*), измельчение в течение 5 (*b*), 10 (*c*) и 30 h (*d*); *e* — 30 h измельчения + отжиг при 1075 К. *A*, *B*, *C* — компоненты спектра ^{57}Fe для $8a$ - и $16d$ -положений (*B*, *C*) в структуре шпинели. $T = 300$ К.

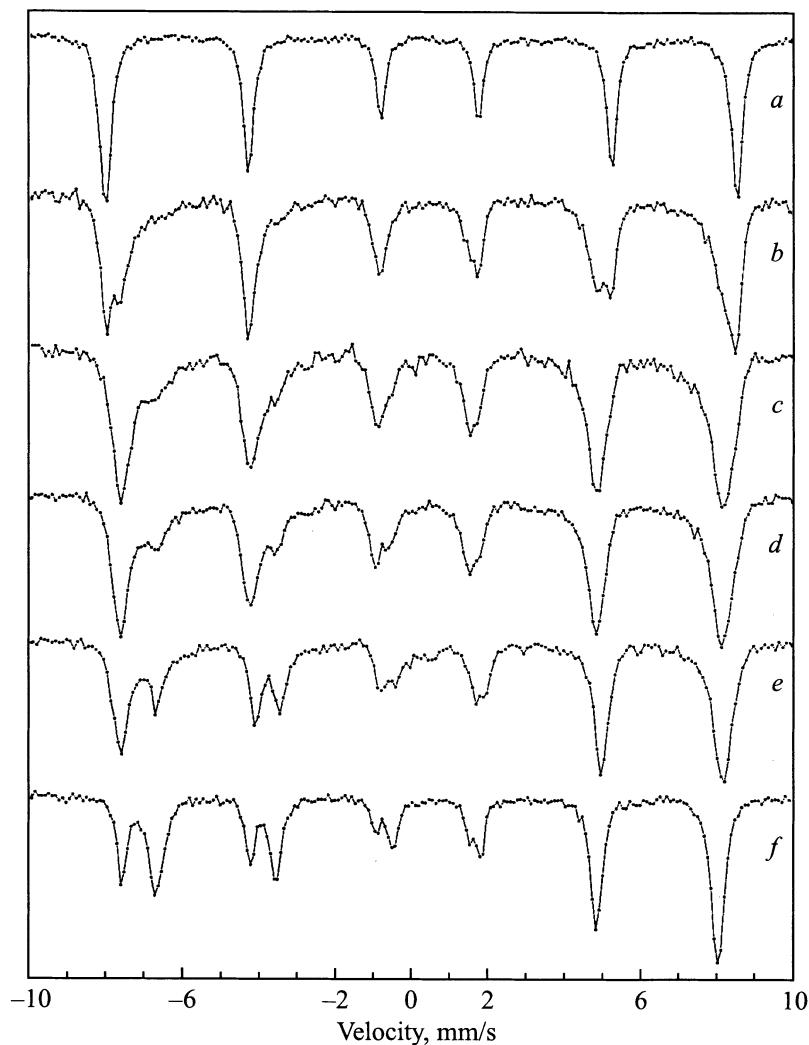


Рис. 4. Мессбауэровские спектры гематита на различных этапах измельчения в 30 ml воды: исходное состояние ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (a), измельчение в течение 5 (b), 10 (c), 15 (d) и 30 h (e); f — 30 h измельчения + отжиг при 1075 K. $T = 300$ K.

Как и в случае отжига (рис. 3, e), форма мессбауэровских спектров синтезированных соединений $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ в значительной степени определяется условиями механической обработки порошков. На рис. 4 представлены мессбауэровские спектры, полученные при $T = 300$ K для порошков гематита на различных стадиях обработки в 30 ml воды. Здесь же для сравнения показаны спектры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в исходном состоянии (рис. 4, a) и после 30 h измельчения и отжига в вакууме при 1075 K в течение 1 h (рис. 4, f). Проведенные расчеты показывают, что величина отношения площадей S_B/S_A мессбауэровских компонентов от катионов железа в окта- и тетраэдрических позициях не превышает 0.5 для порошка после 30 h измельчения в указанных условиях обработки. Однако, как и в предыдущем случае (рис. 3, e), отношение S_B/S_A при отжиге также возрастает, приближаясь к равновесному значению. Отметим, что спектр на рис. 4, e по своим параметрам существенно не отличается от спектра соединения $\text{Fe}_{2.818}\text{O}_4$, полученного в режиме низкоэнергетического измельчения в течение 200 h [22].

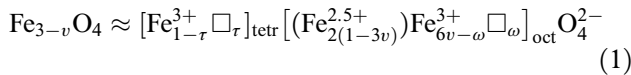
3. Обсуждение результатов

Наличие широкого концентрационного интервала структурной устойчивости шпинели в системе Fe-O [6–8] позволяет предположить, что, несмотря на возможность значительного изменения параметров локального окружения катионов железа, пространственные масштабы их проявления в таких соединениях могут оказаться недостаточными для выполнения в полном объеме условий дифракции при формировании соответствующих структурных рефлексов. Не исключено, что именно благодаря масштабным ограничениям степени разрешения химических неоднородностей параметры локализации вакансий в механосинтезированных шпинелях $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ оказались близкими независимо от условий измельчения или размеров микрокристаллитов в широком интервале значений [21,22]. С другой стороны, противоречивость данных о характере локализации катионов в соединениях $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных химическими методами в равновесных условиях, также

может быть связана с различной степенью дисперсности получаемых порошков [6,12,14].

В отличие от методов дифракции в резонансных методах исследования порог разрешения особенностей ближайшего атомного окружения определяется в основном естественной шириной линии поглощения резонансного ядра [24]. Однако, несмотря на локальный уровень происхождения информации, ее интегральность по объему образца не позволяет установить истинные масштабы пространственной локализации идентичных атомных окружений.

На основании результатов исследований соединений ряда $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных химическим способом в равновесных условиях, полагается [2–4,6,12], что распределение катионов по разрешенным в структуре шпинели $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ местам реализуется как по тетра-, так и октаэдрическим позициям и в соответствии с требованиями зарядовой нейтральности элементарной ячейки формально записывается в виде



(v — полное число вакансий, τ — доля вакансий в тетрапозициях решетки, ω — часть вакансий, приходящихся на октаэдрические места, $v = \tau + \omega$). В данной записи предполагается возможность идеального спаривания ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) для каждого из двухвалентных катионов Fe^{2+} в октапозициях решетки, описываемого катионами железа со средней валентностью $\text{Fe}^{2.5+}$. Для гомогенного магнетита распределение (1) является единственным. В общем случае число распределений будет определяться числом наборов локальных окружений катионов железа.

Описание сверхтонких взаимодействий в магнетите стехиометрического состава Fe_3O_4 ($v = 0$) не вызывает затруднений в рамках парнолокализованной модели распределения магнитоактивных катионов железа Fe^{3+} и $\text{Fe}^{2.5+}$, связанных отрицательным обменным взаимодействием с величиной $T_c = 858$ К [20,25,26]. Интерпретация мессбауэровских спектров на уровне качественного рассмотрения остается достаточно простой и для катиондефицитных соединений $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ ($v \neq 0$), если учитывать, что отклонение величины отношения площадей компонентов спектра магнетита от теоретического значения $S_A/S_B = 8/16$ (с точностью до фактора Ламбде–Мессбауэра) свидетельствует не только о низкой заселенности октамест катионами железа [21], но и о суперпозиции сверхтонких полей от тетракатионов (Fe^{3+})_t и неспаренных из-за дефицита Fe^{2+} в октапозициях катионов (Fe^{3+})_o [2]. Появление в мессбауэровском спектре компонентов с малыми значениями сверхтонкого поля указывает на отклонение состава магнетита от стехиометрии тем большее, чем значительнее $S_A/S_B \gg 1/2$ (рис. 3, *d*; 4, *d*). Асимметрия линий спектра со стороны нулевой скорости может также указывать на возрастание в октаэдрических позициях окружений катионов $\text{Fe}^{2.5+}$ с малым числом пар $\text{Fe}^{2+/3+}$ или на

формирование непрерывного распределения катионов железа по разрешенным в структуре шпинели позициям.

Таким образом, возможность локализации катионов железа в структуре $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ различными способами дает основания утверждать, что реализация одномодального распределения в катиондефицитных шпинелях является скорее исключением, чем правилом, и тем более маловероятна в соединениях, синтезированных в условиях механического измельчения.

Ранее уже отмечалось, что спектр шпинели $\text{Fe}_{2.847}\text{O}_4$ (рис. 4, *d*) по своим параметрам немногим отличается от спектра соединения $\text{Fe}_{2.818}\text{O}_4$, синтезированного в течение 200 h в режиме низкоэнергетического измельчения [21]. Однако, согласно концентрационной зависимости сверхтонкого поля для катионов железа в *B*-подрешетке [4], величина $\langle H_{hf}(\text{Fe}^{2.5+}) \rangle$ для шпинели $\text{Fe}_{2.818}\text{O}_4$ ($\tau = 0.044$, $\omega = 0.138$) не может превышать 33.43 МА/м. Соответственно для поля 36.62 МА/м значение v должно составлять не более 0.12.

Анализ данных о числе вакансий в структуре соединений $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$, определенных из концентрационной зависимости $\langle H_{hf}(\text{Fe}^{2.5+}) \rangle$ [4], рассчитанных из нейтронографических данных (0.182) [22] или установленных в результате химического анализа (0.153), показывает, что указанные противоречия не являются случайными, а обусловлены наличием в механосинтезированных шпинелях полимодального распределения катионов железа, существенная доля которых имеет значения $v_i < 0.1$ и не разрешается в рамках мессбауэровской методики.

Учитывая, что в формировании спектра участвуют все наборы локальных окружений катионов железа, анализ числа распределений и концентрации окружений данного типа можно попытаться провести на основе соответствующего парциального вклада. Согласно (1), при наличии в решетке шпинели $v = \tau + \omega$ вакансий парциальные доли компонентов мессбауэровского спектра для тетракатионов железа в *A*-подрешетке $S(\text{Fe}^{3+})_t$, неспаренных и спаренных октакатионов в *B*-подрешетке $S(\text{Fe}^{3+})_o$ и $S(\text{Fe}^{2.5+})_o$ определяются

$$S(\text{Fe}^{3+})_t = (1 - \tau)/(3 - v), \quad (2a)$$

$$S(\text{Fe}^{3+})_o = (6v - \omega)/(3 - v), \quad (2b)$$

$$S(\text{Fe}^{2.5+})_o = 2(1 - 3v)/(3 - v). \quad (2c)$$

Если предположить, что распределение катионов железа в решетке шпинели $\text{Fe}_{2.847}\text{O}_4$ (рис. 4, *e*) является единственным с окружениями ($\text{Fe}^{2.5+}$)_o и (Fe^{3+})_t, из (2c) следует, что для $S(\text{Fe}^{2.5+})_o = 0.327$ число вакансий v составляет 0.18 и совпадает с ранее приведенным значением для $\text{Fe}_{2.818}\text{O}_4$ [21], но превышает величину $v_c = 0.153$, полученную из химического анализа. При учете трех типов окружения катионов величина v уменьшается до 0.165 со значениями $\tau = 0.0845$ и $\omega = 0.0805$, свидетельствующими о том, что при использованных параметрах моделирования экспериментального спектра распределения вакансий по *A*- и *B*-подрешеткам механосинтезированной шпинели реализуется без заметного

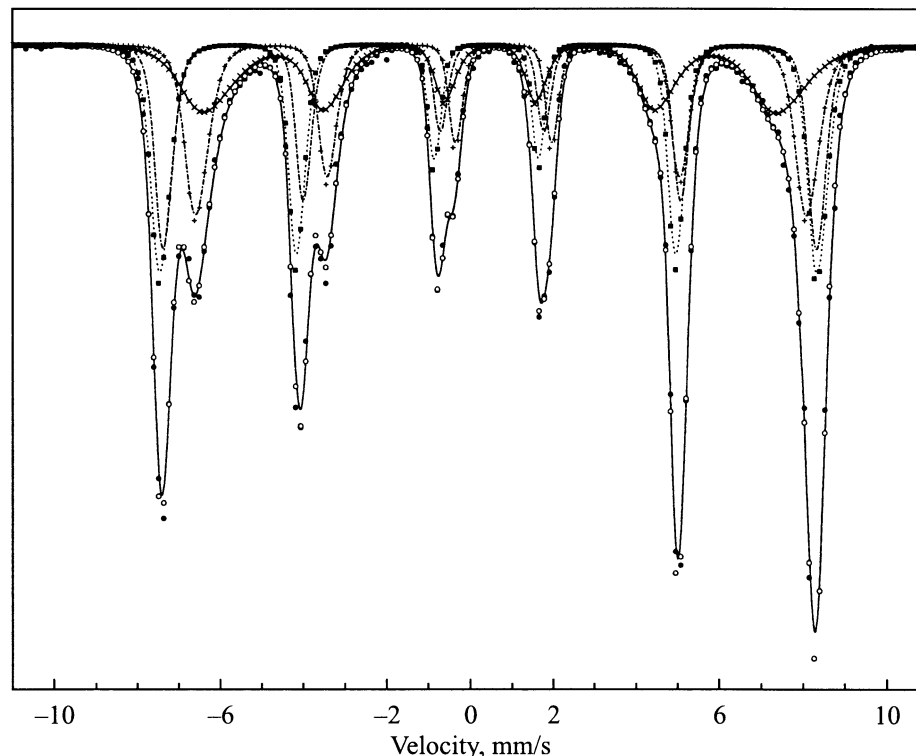


Рис. 5. Моделирование спектра магнетита $\text{Fe}_{2.847}\text{O}_4$ с учетом четырех мессбауэровских компонентов.

предпочтения. Вместе с тем выполнение неравенства $v/v_c > 1$ ($v_c \sim \sum c_i V_i$ — средневзвешенное число вакансий моли анализируемого вещества, c_i — парциальные концентрации вакансий в объеме V_i) для двух и трех типов окружения катионов в структуре шпинели означает, что распределение вакансий в $\text{Fe}_{2.847}\text{O}_4$ не является одномодальным.

Ранее уже отмечалось, что наилучшее описание экспериментального спектра механосинтезированного магнетита $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ обеспечивается суперпозицией трех мессбауэровских секстетов A, B и C (рис. 3, d). Анализ параметров сверхтонкого взаимодействия секстетов показывает, что присутствие C-компоненты в спектре обусловлено появлением в октапозициях решетки окружений катионов, аналогичных спаренным катионам железа в катиондефицитных шпинелях $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ с величиной $v \cong 0.18$ [4]. Наличие в спектре соединения $\text{Fe}_{2.847}\text{O}_4$ двух секстетов со значениями эффективных магнитных

полей $\langle H_{hf}(\text{Fe}^{2.5+})_o \rangle = 36.31$ и 34.11 МА/м (рис. 4, d) свидетельствует о том, что локализация катионов железа по A- и B-местам в структуре шпинели описывается по крайней мере двумя распределениями (1) со значениями $v_1 \cong 0.12$ и $v_2 \cong 0.18$. Соответственно экспериментальный спектр механосинтезированного магнетита для $v_c = 0.153$ будет представлять собой суперпозицию шести мессбауэровских компонентов для катионов $\text{Fe}^{2.5+}$ и Fe^{3+} в окта- и тетраместах решетки. Однако моделирование спектра $\text{Fe}_{2.847}\text{O}_4$ показывает, что определение значений τ_i и ω_i в пределах отдельного распределения на основе парциальных вкладов $S_i(\text{Fe}^{3+})_t$ и $S_i(\text{Fe}^{3+})_o$ в данном случае является невозможным из-за совпадения параметров соответствующих секстетов для v_1 и v_2 в пределах разрешения мессбауэровского эксперимента. Результат разложения спектра шпинели на четыре составляющих компонента показан на рис. 5.

Таблица 2. Значения параметров сверхтонкого взаимодействия магнетита $\text{Fe}_{2.847}\text{O}_4$, рассчитанные для четырех мессбауэровских компонентов

Тип и локализация катионов Fe	Сверхтонкое поле $\langle H_{hf} \rangle$, МА · м ⁻¹ /кОе	Изомерный сдвиг IS ,* мм/с	Ширина линии Γ_{1-6} , мм/с	Площадь, %
$(\text{Fe}^{2.5+})_{o1}$	36.31/456.20	0.67	0.536	24.493
$(\text{Fe}^{2.5+})_{o2}$	34.11/428.51	0.38	1.122	22.318
$(\text{Fe}^{3+})_{t1} + (\text{Fe}^{3+})_{t2}$	39.07/490.87	0.30	0.481	30.386
$(\text{Fe}^{3+})_{o1} + (\text{Fe}^{3+})_{o2}$	38.85/488.11	0.40	0.443	22.803

* Относительно α -Fe.

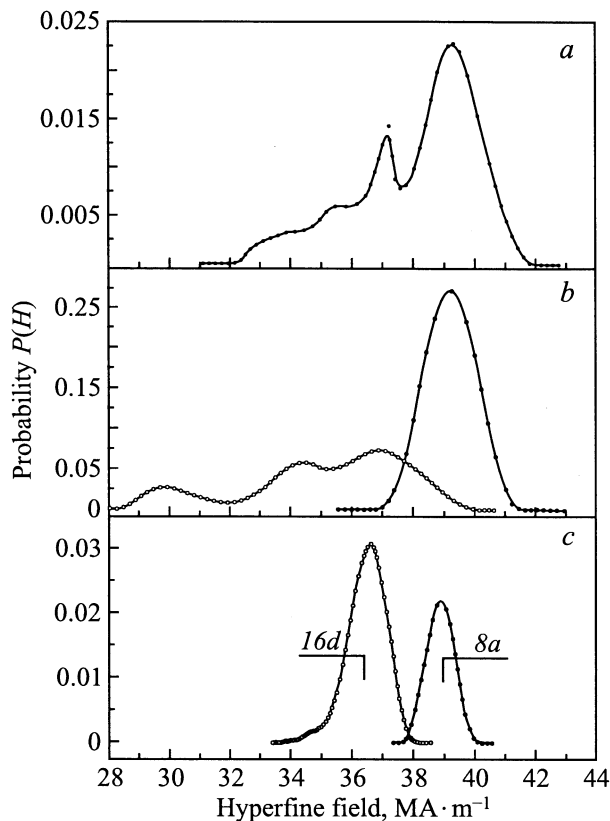


Рис. 6. Функции распределения $P(H)$ мессбауэровского спектра $\text{Fe}_{2.847}\text{O}_4$, восстановленные по методу регуляризации (а) и с учетом двух корреляций (b); c — $P(H)$ для магнетита.

Как и в предыдущих случаях, расчет спектра проводился в режиме свободно варьируемых параметров. В качестве нулевого приближения использовались значения, известные из литературы [2–4]. Расчетные параметры секстетов приведены в табл. 2, где $S(\text{Fe}^{3+})_i$ и $S(\text{Fe}^{3+})_o$ относятся к суммам $S_1 + S_2$ парциальных вкладов тетра- и октакатионов Fe^{3+} в соответствующих распределениях.

Отметим, что, несмотря на хорошее количественное описание экспериментального спектра механосинтезированного магнетита в дискретном приближении, в качественном отношении полученные результаты представляются недостаточными, поскольку при моделировании не учитывались вклады от окружения катионов с малым числом $v_i < 0.1$, доля которых может оказаться весьма значительной. Наиболее наглядно наличие локальных окружений данного типа проявляется при сравнении функций вероятности распределения сверхтонких полей $P(H)$ для мессбауэровских спектров стехиометрического магнетита и катиондефицитной шпинели $\text{Fe}_{2.847}\text{O}_4$ (рис. 6, b, c). В качестве первого приближения восстановление функций $P(H)$ производилось только для катионов $(\text{Fe}^{3+})_i$ и $(\text{Fe}^{2.5+})_o$ в тетра- и октапозициях решетки шпинели с существенно отличающимися значениями изомерных сдвигов (табл. 2). Корреляции сверхтонких параметров определялись в следующем ви-

де: $\delta_i(A, B) = a_j H_n + b_j$ и $\varepsilon_j(A, B) = c_j H_n + d$, где $\delta_j(A, B)$ и $\varepsilon_j(A, B)$ — изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления для A- и B-подрешеток; a, b, c и d — параметры корреляций для каждого ядра распределения [17]. Из рис. 6 следует, что дефицит катионов Fe^{2+} в структуре шпинели действительно приводит к распределению сверхтонких магнитных полей в широком интервале значений с максимумами вероятности $P(H)$ вблизи 37.0, 36.0, 34.0 и 30.0 MA/m, соответствующими локальными окружениями катионов $(\text{Fe}^{2.5+})_o$ для значений $v_0 < 0.1$, $v_1 \cong 0.12$, $v_2 \cong 0.18$, $v_3 \cong 0.26$.

В заключение следует отметить, что вопросы локализации катионов железа в структуре шпинели $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$ относятся к наиболее интересным задачам магнетохимии [2–4, 13, 20], но так и остаются не разрешенными полностью до настоящего времени [5, 9, 15, 16, 22, 25]. Анализ представленных в работе результатов по рентгеновской дифракции и ядерной γ -спектроскопии позволяет утверждать, что объективной основой для появления противоречивых сведений о параметрах распределения катионов в катиондефицитных соединениях являются особенности структуры $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$, с одной стороны, и возможности разрешения химических неоднородностей, реализованных в решетке шпинели при данных условиях синтеза, — с другой. В связи с этим попытки описания распределения катионов железа в механосинтезированных соединениях $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ на основе неких средних параметров являются оправданными ровно настолько, насколько параметры, описывающие гомогенный твердый раствор, применимы для адекватного описания его гетерогенного аналога. Более конструктивным подходом в решении проблемы аттестации неоднородного состояния в материальных системах является (наряду с повышением технических возможностей исследования ближнего атомного порядка) проведение детального анализа экспериментальных данных на основе математического обеспечения, позволяющего получать информацию о параметрах локального окружения атомов на качественно более высоком уровне, например на уровне полимодальных функций распределения.

Авторы выражают признательность Г.Н. Кобылину и В.С. Русакову за любезно предоставленные материалы по восстановлению функций распределения сверхтонких магнитных полей мессбауэровских спектров механосинтезированных соединений $\text{Fe}_{3-v}\text{O}_4$.

Список литературы

- [1] E.J.W. Verwey. Nature **144**, 327 (1939).
- [2] J.M. Daniels, A. Rosencwaig. J. Phys. Chem. Sol. **30**, 1561 (1969).
- [3] H.P. Weber, S.S. Hefner. Z. Kristallogr. **133**, 327 (1971).
- [4] H. Annersten, S.S. Hafner. Z. Kristallogr. **137**, 321 (1973).
- [5] W.A. Kaczmarek, B.W. Ninham. IEEE Trans. Magn. **MAG-30**, 732 (1994).
- [6] G. Hägg. Z. Phys. Chem. **B29**, 95 (1935).

- [7] Г.Б. Бокий. Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, М. (1954). 405 с.
- [8] К. Шуберт. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз. Справочник / Под ред. Г.М. Самсонова. Металлургия, М. (1978). 531 с.
- [9] W.A. Kaczmarek, I. Onyszkiewicz, B.W. Ninham. IEEE Trans. Magn. **MAG-30**, 4725 (1994).
- [10] S.I. Campbell, W.A. Kaczmarek, G.M. Wang. Nanostructured Mater. **6**, 735 (1995).
- [11] S.I. Campbell, W.A. Kaczmarek. Mössbauer spectroscopy applied to materials and magnetism / Ed. G.J. Long, F. Grandjean. Plenum Press, N.Y. (1996). V. 2.
- [12] E.J.W. Verwey. Z. Kristallogr. **91**, 65 (1935).
- [13] P.W. Selwood. Magnetochemistry. Interscience Publisher, N.Y.–London (1956). 457 p.
- [14] G.Kullerud, G. Donnay, J.D.H. Donnay. Z. Kristallogr. **128**, 1 (1969).
- [15] С.И. Новиков, В.А. Баринов. V Всерос. науч. конф. по оксидам. УрО РАН, Екатеринбург (2000). С. 345.
- [16] С.И. Новиков, В.А. Баринов. Там же. С. 349.
- [17] В.И. Николаев, В.С. Русаков. Мессбауэровские исследования ферритов. Изд-во МГУ, М. (1985). С. 21.
- [18] E.V. Voronina, N.V. Ershov, A.L. Ageev, Yu.A. Babanov. Phys. Stat. Sol. (b) **160**, 625 (1990).
- [19] Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Изд-во физ.-мат. лит., М. (1961). 863 с.
- [20] S. Krupichka. Physik der Ferrite. Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Praga (1973). 354 p.
- [21] M. Hofmann, S.J. Campbell, W.A. Kaczmarek. Mat. Sci. Forum. **228–231**. 607 (1996).
- [22] E. Wu, S.J. Campbell, W.A. Kaczmarek, M. Hofmann, S.J. Kennedy, A.J. Studer. Mat. Sci. Forum **312–314**. 121 (1999).
- [23] J.M.D. Coey, A.H. Morrish. J. de Phys. **32**, C1-271 (1971).
- [24] Химические применения мессбауэровской спектроскопии. Справочник / Под ред. В.И. Гольданского. Мир, М. (1970). 502 с.
- [25] Б.Н. Гощицкий, А.Н. Мень, И.А. Синицкий, Ю.Г. Чукалкин. Структура и магнитные свойства окисных магнетиков, облученных быстрыми нейтронами. Наука, М. (1986). 176 с.
- [26] J.B. Goodenough. Magnetism and Chemical Bond / Ed. J. Willey. Interscience Publisher, N.Y.–London (1963). Ch 1.