

Искажения матричной структуры и появление кластеров в монокристаллических $Mn_xZn_yFe_zO_4$ ферритах

© З.А. Самойленко, В.П. Пащенко, В.С. Абрамов, Н.Н. Ивахненко

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины, 83114 Донецк, Украина

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 15 января 2001 г.)

Экспериментально (методами рентгеноструктурного анализа и магнитными измерениями) и теоретически исследована эволюция жесткой и мягкой мод структуры марганец-цинковых феррошпинелей $Mn_xZn_yFe_zO_4$.

Показано, что имеют место тетрагональные и ромбоэдрические искажения кубической решетки и флуктуации мягкой моды кристаллической структуры с формированием кластеров в виде квазидвумерных фрагментов (50–200 и 400–1200 Å) из семейств плоскостей оксидов $\gamma-Mn_2O_3$, $\gamma-Mn_3O_4$ и $\alpha-Fe_2O_3$, когерентно связанных со шпинельной матрицей.

Марганец-цинковые ферриты эффективно используются в электронной технике [1]. Они находят применение в цветных телевизорах в качестве сердечников трансформаторов и в магнитных головках видеомагнитофонов. Отличительной особенностью этих ферритов является наличие нескольких типов катионов, которые находятся в различных кристаллографических позициях и могут изменять валентность (Mn_A^{2+} , Mn_B^{3+} , $Fe_{A,B}^{3+}$, Fe_B^{2+}) [2]. Изменения валентностей катионов и их кристаллографических положений между тетра-(А) и окта-(В) узлами шпинельной структуры способствуют отклонению от стехиометрии и образованию дефектов. Это может привести к локализованному и делокализованному искажениям и вызвать искажения дальнего порядка в многокомпонентных твердых растворах [3]. Как было показано ранее [4,5], эти искажения накапливаются в основном в семействе высокоиндексных плоскостей и распространяются по кристаллу, охватывая пространство от десятков до сотен элементарных ячеек, проявляясь в виде крупномасштабных флуктуаций параметра порядка [6]. Однако для прогнозирования свойств этих материалов необходимо было выявить физическую природу и закономерность нарушений атомной структуры, связанные с ее частичным разупорядочением и сопутствующим ему перегруппированием, кластерообразованием компонентов твердого раствора, и понять влияние таким образом усложненной структуры на магнитные свойства образцов.

Большинство экспериментальных исследований по такому виду структурного разупорядочения были прове-

дены на поликристаллических объектах. Особый интерес представляют исследования монокристаллических образцов. В предлагаемой работе с помощью анализа диффузного рассеяния рентгеновских лучей впервые проведены экспериментальные исследования как слабоискаженной матричной структуры, так и сильноискаженной кластеризованной структуры в монокристаллических марганец-цинковых ферритах. Использовалось длинноволновое $C\alpha$ -излучение с V-фильтром и фотометод, чувствительный к регистрации рассеяния лучей слабой интенсивности. Равновероятные условия дифрагирования и регистрации излучения от разнообразных кристаллографических плоскостей создавались измельчением монокристаллических образцов в порошок. Исследуемые ферриты различались концентрационным соотношением химических элементов, формирующих катионную подрешетку шпинельной структуры.

Учитывая кристаллографические особенности феррошпинелей, заданное соотношение катионов, условие электронейтральности, нестехиометрию, расхождение рентгеновской и гидростатической плотностей исследуемых образцов, рассчитывали молярную формулу реальной структуры марганец-цинковых ферритов. Физические свойства, в том числе электромагнитные параметры, характеризующие качество этих марганец-цинковых ферритов, определяли по общепринятым методикам [7,8].

Состав, реальная структура, рентгеновские и гидростатические плотности (ρ) и параметр кристаллической

Таблица 1. Состав, реальная кристаллохимическая структура и физические свойства монокристаллических $Mn_xZn_yFe_zO_4$ ферритов

Образец	Кристаллохимическая структура Mn–Zn феррошпинели	Плотность ρ , g/cm ³		Параметр кристаллической решетки a , Å
		рентгеновская	гидростатическая	
5	$(Mn_{0.38}^{2+} Zn_{0.32}^{2+} Fe_{0.24}^{3+} V_{0.06}^{(k)}) [Mn_{0.06}^{3+} Fe_{0.06}^{2+} Fe_{1.88}^{3+}] O_{3.99}^{2-} V_{0.01}^{(a)}$	5.030	5.021	8.462
6	$(Mn_{0.52}^{2+} Zn_{0.32}^{2+} Fe_{0.02}^{3+} V_{0.14}^{(k)}) [Mn_{0.03}^{3+} Fe_{0.03}^{2+} Fe_{1.94}^{3+}] O_{3.96}^{2-} V_{0.04}^{(a)}$	5.062	4.926	8.458
1	$(Mn_{0.25}^{2+} Zn_{0.47}^{2+} Fe_{0.19}^{3+} V_{0.09}^{(k)}) [Fe_{2.00}^{3+}] O_{3.99}^{2-} V_{0.01}^{(a)}$	5.097	5.086	8.440
7	$(Mn_{0.55}^{2+} Zn_{0.40}^{2+} V_{0.05}^{(k)}) [Mn_{0.04}^{3+} Fe_{0.04}^{2+} Fe_{1.92}^{3+}] O_{3.93}^{2-} V_{0.07}^{(a)}$	5.125	5.030	8.475
3	$(Mn_{0.45}^{2+} Zn_{0.48}^{2+} V_{0.07}^{(k)}) [Mn_{0.14}^{3+} Fe_{0.14}^{2+} Fe_{1.72}^{3+}] O_{3.96}^{2-} V_{0.04}^{(a)}$	5.140	5.028	8.463

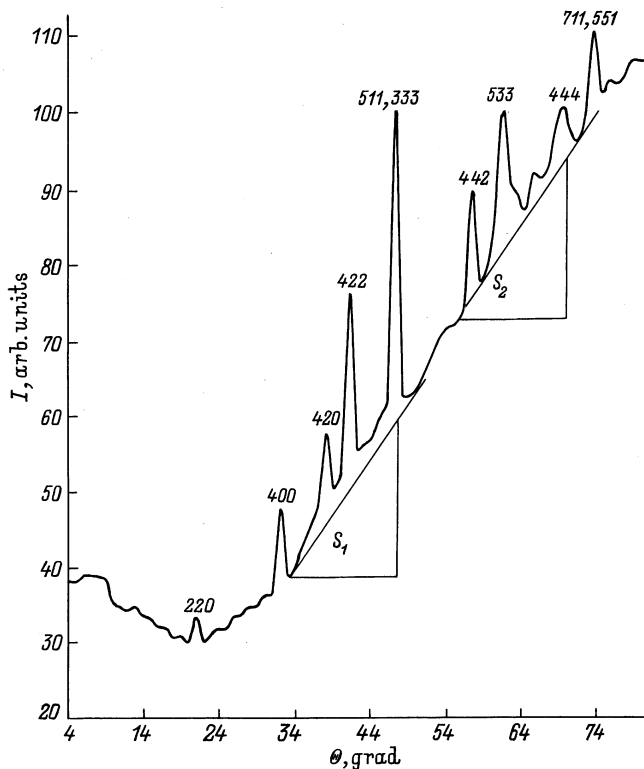


Рис. 1. Дифракционная картина для образца 7 ($\text{CrK}\alpha$).

решетки (a) приведены в табл. 1. Дефектность кристаллической решетки, проявляющаяся в виде некомплектности катионных и анионных подрешеток ($V^{(c)}$, $V^{(a)}$) марганец-цинковых ферритов, определяли из сопоставления рентгеновской и гидростатической плотности. Содержание Mn^{3+} определяли по данным ЯМР на ^{55}Mn [9], а Fe^{2+} — с учетом концентрации анионных вакансий ($V^{(a)}$) и электронного обмена $\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$.

Для выяснения мезоскопической дефектности кристаллической структуры исследовали особенности рассеяния рентгеновских лучей от образцов, различающихся кристаллохимической структурой (табл. 1).

Дифракционные картины от монокристаллических $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ ферритов, как видно из рис. 1, представляют собой результат наложения разных видов рассеяния рентгеновских лучей: а) диффузного рассеяния в малых углах в виде усиленного фона; б) дебаевского когерентного рассеяния в виде линий в средних и больших углах дифракции, в) некогерентного комптоновского рассеяния (с изменением длины рентгеновского излучения), усиливающего фон в больших углах, г) диффузного (когерентного и некогерентного) рассеяния, дополнительно увеличивающего фон и способствующего появлению флуктуаций интенсивности фона в виде диффузных максимумов.

Когерентное дебаевское рассеяние характеризует дальний порядок феррита как структуру шпинели ти-

па $Fd\bar{3}m$. Исследуемая структура проявляет особенность в усилении диффузного рассеяния в малых углах дифракции и в изменении тонкой структуры интенсивности фона в области $\theta > 54^\circ$.

Можно утверждать, что ионы в образцах ферритов смещены из регулярных узлов решетки вследствие дефективности структуры. Взаимодействуя с рентгеновскими лучами, такие ионы принимают в двух процессах рассеяния рентгеновских лучей. Первый — когерентное рассеяние, обусловленное сохранением периодичности в участках с дефектной упаковкой ионов; его результат — дебаевские диффузные максимумы слабой интенсивности. Второй процесс — некогерентное рассеяние рентгеновских лучей, обусловленное неполным погасанием рентгеновских волн также из-за нарушения строгой периодичности в расположении рассеивающих центров в интерференционном процессе. Это дает составляющую фона, интенсивность которой растет с увеличением угла.

Монотонный рост интенсивности фона наблюдается в том случае, когда ионы марганца и железа изолированы друг от друга. При повышении концентрации ионов

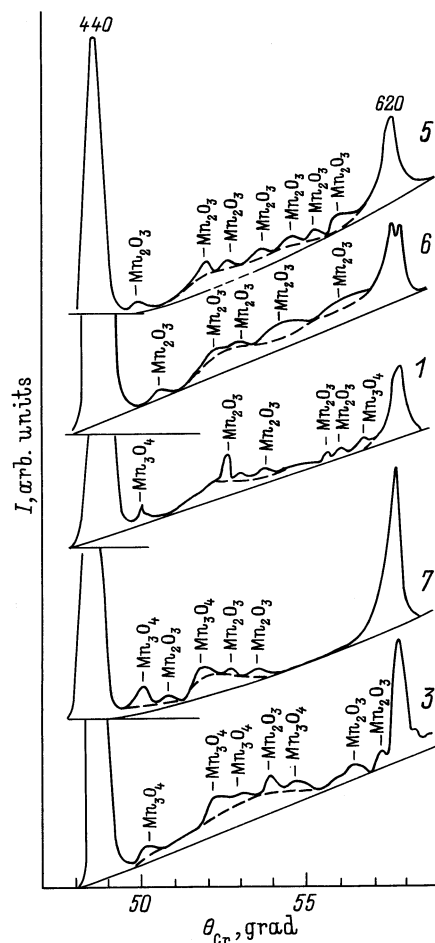


Рис. 2. Дифракционные картины с флуктуациями фона в интервале углов $49\text{--}60^\circ$ для $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ ферритов. Здесь и на рис. 3–7 цифры около точек на кривых — номера образцов (табл. 1,2).

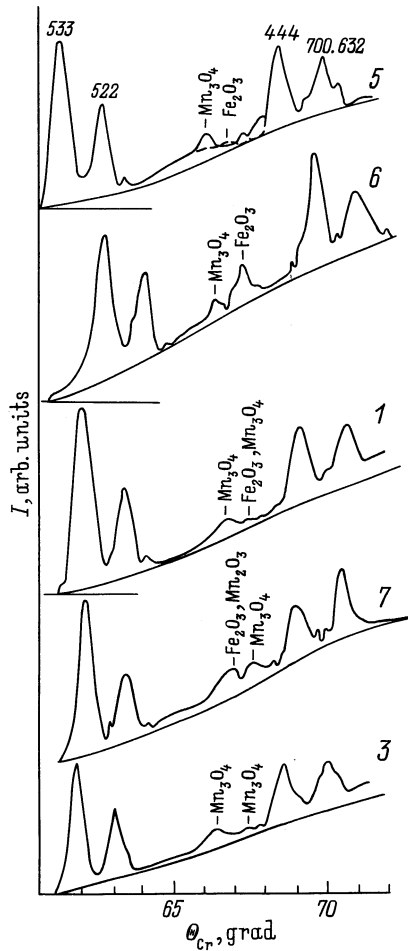


Рис. 3. Дифракционные картины с флуктуациями фона в интервале углов $60\text{--}73^\circ$ для $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ ферритов.

марганца и железа их роль в твердом растворе усиливается, что проявляется в формировании нового порядка в матричной шпинельной структуре, как это наблюдалось ранее в [4,10,11]. Новая структура, органично связанная с матричной, получила название кластеров [4,12]. Кластеры рассеивают рентгеновские лучи одновременно и некогерентно (беспорядок) и когерентно (порядок). По ширине диффузных максимумов, используя методику Китайгородского [13], оценили линейный размер кластеров. Положение же диффузных максимумов связано с обычной, дебаевской дифракцией рентгеновских лучей от кластеров, подчиняющихся закону $2d \sin \theta = n\lambda$, что позволяет провести интерпретацию их кристаллографической структуры (рис. 1–3) [4,5,11,13].

В соответствии с изложенным выше мы провели оценки интегральных интенсивностей некогерентного рассеяния в равновеликих интервалах углов θ как при меньших θ , фиксирующих интенсивности от изолированных центров, смещенных от нулевых расположений узлов кристаллической структуры (область S_1 на рис. 1), так и при больших углах θ , где дополнительное усиление интенсивности обусловлено мезоскопического масштаба

взаимодействием компонентов при развитии процесса кластеризации (область S_2 на рис. 1). Как видно из представленных кривых S_1 и S_2 для различных образцов (рис. 4), их подобие свидетельствует о единообразной реакции на изменение химического состава твердого раствора как со стороны основной, более жесткой, матричной моды структуры (проявляется в $S_1 = f(\rho)$, рис. 4), так и со стороны более мягкой моды структуры, обуславливающей более мелкий масштаб атомного порядка в виде кластеризованных группировок в твердом растворе (проявляется в $S_2 = f(\rho)$, рис. 4). Необходимо отметить, что S_1 и S_2 следует измерять по дифракционным кривым, построенным полностью во всех углах дифракции; судить об этом по отдельным участкам кривых некорректно. При этом в основном абсолютные значения интенсивности некогерентного рассеяния рентгеновских лучей от жесткой структурной группы имеют меньшую величину, нежели таковые от структурной группы, включающей мягкую моду: $S_1 < S_2$.

Следует заметить, что именно образцам, структурные состояния которых характеризуются экспериментальными значениями смещений ионов от нулевых узлов в решетке ($\max S_1, S_2$), свойственно наиболее плотное расположение ионов в элементарной ячейке, что доказывает положение минимума параметра решетки $a = f(\rho)$, соответствующее $\rho = 5.097 \text{ g/cm}^3$ (образец 1 в табл. 1).

Плотность (ρ), по мнению авторов, может служить репрезентативным параметром для исследуемых в работе материалов, характеризующихся высокодефектным состоянием структуры (вакансии, разновалентные ионы, кластеризованная структура). Тогда изменение плотности отображает изменение структурного и магнитного порядков с учетом массы ионов. С этой точки зрения данный параметр (ρ) не является универсальным для всех типов твердых растворов. Выбор плотности в качестве независимой переменной связан с тем, что параметр (a) основной неискаженной решетки слабо зависит от плотности (кривая I на рис. 5), в то же время зависимо-

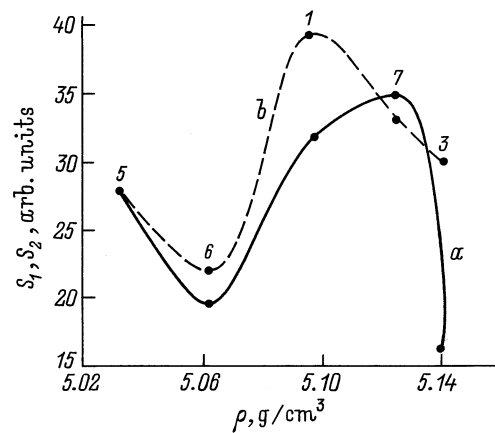


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности рассеяния от плотности образцов в интервале углов: a — $(S_1)30\text{--}50^\circ$, b — $(S_2)30\text{--}70^\circ$.

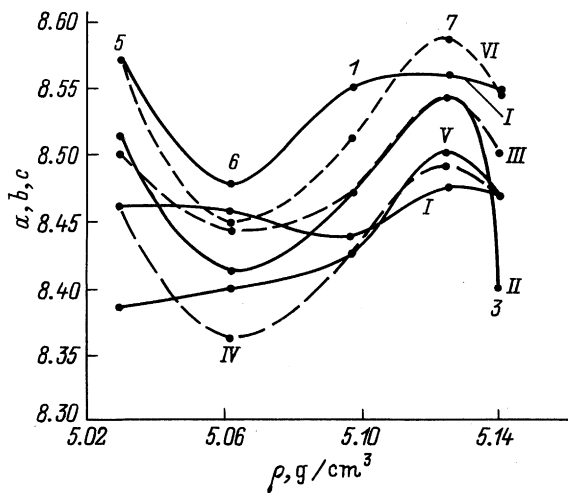


Рис. 5. Зависимости параметров решетки матричной структуры для плоскостей (622) и (444) $[a, b, c] = f(\rho)$: I — а, неискаженная решетка, искаженная решетка — II — a_{622} , III — a_{444} , IV — b_{622} , V — b_{444} , VI — c_{622} , VII — c_{444} .

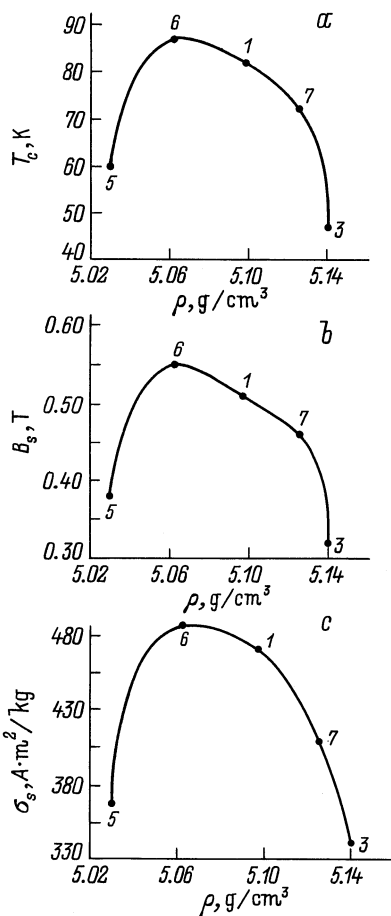


Рис. 6. Зависимости магнитных свойств от рентгеновской плотности образцов: а — удельная намагниченность насыщения (σ_s), б — магнитная индукция (B_s), с — температура Кюри (T_c).

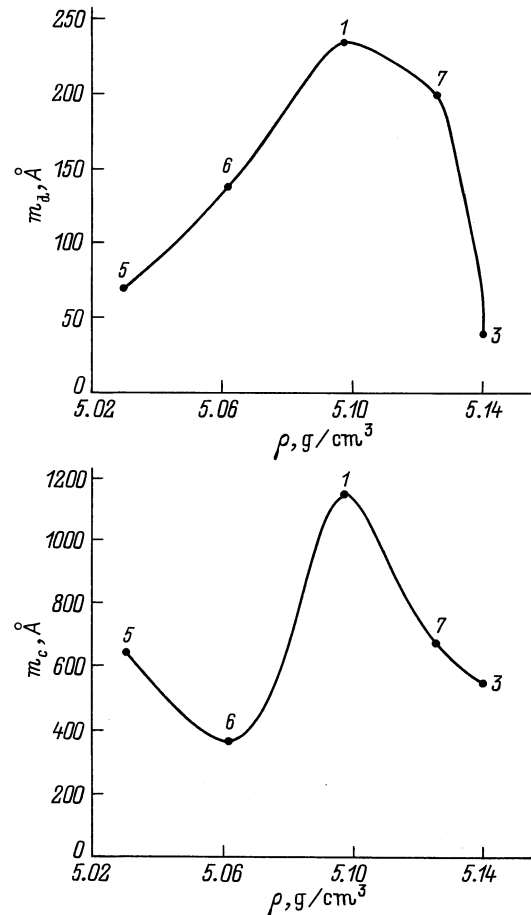


Рис. 7. Зависимости размеров кластеров от рентгеновской плотности.

сти интегрального некогерентного рассеяния (S_1 и S_2) от плотности (рис. 4) соответствуют выбранной зависимости параметра искаженной решетки (остальные кривые на рис. 5). При этом экспериментально наблюдаемому минимуму $a(\rho)$ (рис. 5) соответствует область колокола на зависимостях T_c , σ_s , $B_s = f(\rho)$ (рис. 6). Области спада на указанных зависимостях соответствуют поведению экстремальных изменений параметров искаженной решетки (остальные кривые на рис. 5), что свидетельствует о рыхлой структуре искаженной решетки и возможном наличии аморфных и аморфно-кристаллических кластеров в данных образцах. Зависимости размеров аморфного (m_a) и аморфно-кристаллического (m_c) кластеров (рис. 7), а также интегральных интенсивностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей (I_c , I_a) различными кластерами (рис. 8) от рентгеновской плотности образцов указывают на то, что смещение к большим значениям плотности соответствует переходу к таким состояниям, когда увеличение плотности сопровождается усилением беспорядка в дальнем порядке. Уменьшение же когерентности в структуре приводит к уменьшению магнитного порядка. Максимальные магнитные параметры

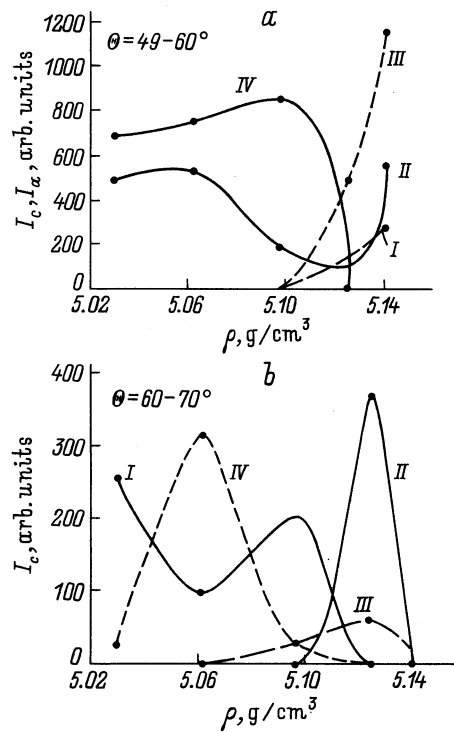


Рис. 8. Зависимости интенсивности рассеяния различными кластерами (кристаллическими (c) и аморфными (a)) от рентгеновской плотности образцов. В интервале $\theta = 49-60^\circ$: I — $I_c(\text{Mn}_3\text{O}_4)$, II — $I_c(\text{Mn}_2\text{O}_3)$; III — $I_a(\text{Mn}_3\text{O}_4)$, IV — $I_a(\text{Mn}_2\text{O}_3)$ (a). $\theta = 60-70^\circ$: I — $I_c(20\bar{2})(\text{Mn}_3\text{O}_4)$, II — $I_c(20\bar{2})(\text{Mn}_2\text{O}_3)$ и Fe_2O_3 , III — $I_c(204)\text{Mn}_3\text{O}_4$, IV — $I_c(204)\text{Fe}_2\text{O}_3$ (b).

соответствуют минимуму интенсивности некогерентного рассеяния, т. е. усилению дальнего порядка (рис. 4,6).

В области максимальных значений магнитных параметров (T_c , σ_s , B_s) структура кластеров, как видно из результатов анализа положений диффузных максимумов (рис. 2, 3), позволяющих судить о составе кластеров как плоскостных фрагментах бинарных оксидов Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , обусловлена взаимодействием трехвалентных ионов железа, марганца с ионами кислорода: $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$ (Fe_2O_3), $\text{Mn}_1^{2+}\text{Mn}_1^{4+}\text{O}_3^{2-}$ (Mn_2O_3), $\text{Mn}_1^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ и $\text{Mn}_2^{2+}\text{Mn}_1^{4+}\text{O}_4^{2-}$ (Mn_3O_4). Слева от максимума (рис. 6) кластеры образованы ионами Fe^{3+} , Mn^{3+} с преобладанием ионов Mn^{3+} и ионов кислорода (рис. 8). Справа от максимума (рис. 6) в кластерной структуре проявляется взаимодействие ионов Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} и ионов кислорода (рис. 8). Таким образом, в исследованных материалах на магнитные свойства оказывают существенное влияние области мезоскопического атомного порядка (кластеризованного состояния структуры), а именно различия ионного состава, формирующего магнитные свойства кластеров.

Сравнивая графики зависимостей параметров решетки матричной ($Fd\bar{3}m$) структуры, вычисленные для плоскостей (622) и (444) с учетом расщепленных линий (рис. 5)

$[a, b, c] = f(\rho)$, и интенсивности кластеров $I_c = f(\rho)$, полученных в области больших углов (рис. 8), отметим следующие особенности.

1) a_{\min} при $\rho = 5.062 \text{ g/cm}^3$ для параметров искаженной структуры связано с наличием кластеров (204) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образованных ионами Fe^{3+} , катионными вакансиями и кислородом (рис. 8). Наибольшая концентрация таких кластеров проявляется в области диффузного рассеяния $60-70^\circ$ в виде максимальной интенсивности I_c Fe_2O_3 (рис. 8).

2) В области максимальных зависимостей параметров $(a, b, c) = f(\rho)$ искаженной матричной решетки ($\rho = 5.125 \text{ g/cm}^3$) (рис. 5) структура твердого раствора характеризуется максимальной концентрацией кластеров $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (рис. 8). При этом $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ характеризуются соответственно тетрагональной и орторомбической структурами решетки, а $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — ромбоэдрической, что является реакцией матричной структуры, испытывающей искажения ромбического ($a \neq b \neq c$) и ромбоэдрического ($\alpha \neq 90^\circ$) типов.

3) В области промежуточно искаженной матричной решетки ($\rho = 5.097 \text{ g/cm}^3$) кластеризованная структура характеризуется максимальной концентрацией кластеров $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (орторомбического типа).

4) Для образца ($\rho = 5.14 \text{ g/cm}^3$) выявляется резкое увеличение кластеров с двух- и трехвалентными ионами марганца (рис. 8).

5) Анализ размеров кластерной структуры (рис. 7) показал, что максимальное упорядочение мезоскопического уровня проявляется в группе образцов с $\rho = 5.062-5.125 \text{ g/cm}^3$ (первая группа), тогда как для крайних значений $\rho = 5.03$ и 5.14 g/cm^3 (вторая группа) эти размеры очень малы: для первой группы ($140 \leq m_a \leq 230$) Å, а для второй $m_a \approx 60$ Å. Малы размеры кластеров в соответствии с рис. 7 отражают меньшее влияние их на физические свойства этих образцов. Увеличение размера кластера связано с увеличением энергии флуктуаций, и как следствие, для большего кластера характерно большее отклонение от матричной структуры [6,14].

6) Особенности поведения атомной структуры основного каркаса и кластеров проявляются в нелинейных зависимостях магнитных свойств от состава образцов (рис. 6).

Максимальные значения температуры Кюри (T_c), магнитной индукции при 107 К (B_s) и удельной намагниченности насыщения (σ_s) соответствуют образцам с наибольшим искажением матричной структуры и наиболее сформированным новым порядком в атомном строении кластеров (крупные размеры), что проявляется в виде четких диффузных максимумов на дифракционных картинах.

В образцах 1 и 7 аморфные кластеры крупнее в 2–3 раза, чем в образцах 3 и 5. В результате этого в образцах 1 и 7 аморфные кластеры вносят больший вклад в магнитный порядок структуры. Это показано на зависимости

Таблица 2. Состояние мод, параметры кластеров и структуры

Образец	Моды	Зарядовые состояния	Магнитные состояния		Размер кластера, m , Å		Температура Кюри, T_c , К	
			F	η	m_{exp}	m_{theor}	T_{exp}	T_{theor}
5	O m	$[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 3\text{Mn}^{2+}(3) - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$ $4\text{Mn}^{2+} - 1\text{Mn}^{3+} - 4\text{Mn}^{2+}$	4	-1			369	369
			3	-1				
	O m	$[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 1\text{Mn}^{3+} - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$ $[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 1\text{Mn}^{3+} - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$	1	0.5	616	615.8		
			2	-1				
6	O m	$[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 1\text{Mn}^{3+} - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$ $3\text{Mn}^{2+} - 1\text{Mn}^{3+} - 3\text{Mn}^{2+}$	5	-1			486	486
			9/2	2				
	O m	$[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 1\text{Mn}^{3+} - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$ $4\text{Zn}^{2+} - 1\text{Mn}^{2+} - 4\text{Zn}^{2+}$	1	-1	197	197.1		
			5	-1				
1	O m	$[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 1\text{Mn}^{3+} - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$ $2\text{Mn}^{2+} - 1\text{Mn}^{3+} - 2\text{Mn}^{2+}$	5	-1			470	469
			7/2	-1				
	O m	$[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 1\text{Mn}^{3+} - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$ $[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 1\text{Mn}^{3+} - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$	1	0.5	677	677.8		
			1	-1				
7	O m	$[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 2\text{Mn}^{3+} - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$ $[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 2\text{Mn}^{3+} - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$	5	-1			409	409
			4	0.5				
	O m	$[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 1\text{Mn}^{3+} - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$ $[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 1\text{Mn}^{3+} - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$	1	-0.5	647	647		
			2	-0.5				
3	O m	$[2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 2\text{Mn}^{3+} - [2\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$ $[1\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}] - 3\text{Mn}^{2+} - [1\text{O}^- - 4\text{Mn}^{2+}]$	2	-1			341	340
			4	-1				
	O m	$3\text{Mn}^{4+} - 1\text{Mn}^{3+} - 3\text{Mn}^{4+}$ $4\text{Mn}^{3+} - 1\text{Mn}^{3+} - 4\text{Mn}^{3+}$	4	-0.5	524	524		
			7/2	-0.5				

$m_a(\rho)$ для аморфных кластеров (рис. 7). Для кристаллических кластеров в образце 1 проявляется максимальное упорядочение мезоскопического уровня, а именно самые большие размеры кристаллических кластеров (рис. 7). Полагая, что магнитный порядок способствует развитию их атомного кристаллографического упорядочения, можно ожидать, что именно для этого образца проявляются высокие значения параметров магнитных характеристик, что и наблюдается экспериментально.

Наибольшие значения магнитных характеристик для образца 6, судя по графику $m_{a,c}(\rho)$, не должны быть связаны с мезоскопическим порядком. По всей вероятности, они обусловлены особенностями дальнего порядка матричной структуры, что проявляется в ее анизотропии в виде расщепления рефлекса (620) (рис. 3), свидетельствующего о появлении элементов тетрагональности в кубической структуре (понижение симметрии).

В работе выполнен теоретический анализ на основе модельных представлений [15,16] кластеризованной структуры $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ образцов, результаты которого сравниваются с экспериментально полученными параметрами и представлены в табл. 2. Зарядовые и магнитные состояния ионов (комплексов) в квазиодномерных цепочках основной и мягкой мод соответствуют обозначениям, принятым в работах [15,16]. Здесь F —

квантовое число полного углового момента магнитных ионов (комплексов), обменно-связанных через диамагнитные ионы (комплексы) в цепочках, η — параметр, описывающий направленность валентных связей. Для диамагнитных комплексов в круглых скобках приведено квантовое число его магнитного состояния, а магнитные комплексы даны в квадратных скобках.

Взаимодействие основной и мягкой мод приводит к их связыванию с образованием квазидвумерных структур (кластеров). В рамках этой модели был выполнен расчет размеров кластеров (аморфных и аморфно-кристаллических) и температуры Кюри (температуры фазового перехода, ниже которой есть магнитное упорядочение, а вблизи возможны переходы от дальнего к ближнему порядку и далее к парамагнитному поведению). Фазовый переход является размытым [17], что определяется локальным преобладанием ближнего порядка из-за разупорядочения дальнего порядка; переход неоднороден в пространстве, так как существует набор различных магнитных конфигураций. Например, в образцах 1 и 6 основная мода (O) одинакова, различие наблюдается в мягких модах (m) (табл. 2). Это эквивалентно тому, что за фазовый переход отвечают разные магнитные конфигурации, возникающие из-за различной скошенности одинаковых основных антифер-

ромагнитных структур (по аналогии со слабым ферромагнетизмом Дзялошинского–Мория). Образцы различаются наборами магнитных конфигураций основных (O) и мягких (m) мод, ответственных за температуру Кюри (магнитное упорядочение), и размерами кластеров, идентифицируемых основной и мягкой модами (см. табл. 2 для конкретных образцов).

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1) Показано, что реальная шпинельная структура $Mn_xZn_yFe_zO_4$ ферритов содержит локальные искажения тетрагонального, ромбического и ромбоэдрического типов в семействах высокоиндексных плоскостей.

2) Показано, что искажение в жесткой матричной структуре сопровождается возбуждением мягкой моды структуры и формированием кластеров мезоскопического размера, обогащенных ионами марганца и (или) железа.

3) Экспериментальные результаты согласуются с теоретическими расчетами, выполненными на основе модельных представлений, согласно которым реальные образцы различаются наборами конфигураций у взаимодействующих основных и мягких мод квазидвумерных структур (кластеров), что и приводит к вариациям физических параметров.

Список литературы

- [1] В.И. Архаров, В.П. Пащенко, Н.В. Сунцов, Н.Л. Журавлев, А.Г. Милославский, Г.Т. Бровкина. ДАН СССР **268**, 1, 84 (1983).
- [2] В.П. Пащенко, А.М. Нестеров, Я.Г. Дригбика, Г.А. Потапов, Е.А. Хапалюк, А.А. Шемяков, В.П. Бережная. Порошковая металлургия, 5–6, 89 (1994).
- [3] В.П. Пащенко, Е.Г. Даровких, Г.А. Потапов, В.С. Абрамов, О.Б. Топчиенко. Изв. РАН. Неорганические материалы **30**, 4, 547 (1994).
- [4] В.П. Пащенко, А.М. Нестеров, В.И. Архаров, З.А. Самойленко, Е.А. Хапалюк, В.П. Бережная. ДАН СССР **318**, 2, 371 (1991).
- [5] В.И. Архаров, З.А. Самойленко, В.П. Пащенко, А.М. Нестеров. Изв. РАН. Неорганические материалы **29**, 6, 827 (1993).
- [6] М.А. Кривоглаз. Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов. Наука, Киев (1988). С. 3.
- [7] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты: физические свойства и практические применения. Изд-во иностранной литературы, М. (1962). 504 с.
- [8] М.Т. Варшавский, В.П. Пащенко, А.Н. Мень, Н.В. Сунцов, А.Г. Милославский. Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей. Наука, М. (1988). 244 с.
- [9] В.Я. Митрофанов, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, А.Я. Фишман, А.А. Шемяков. ФТТ **37**, 2, 123 (1995).
- [10] Б.М. Смирнов. УФН **162**, 1, 119 (1992).
- [11] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, O. Abaloshev, P. Gierłowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski. J. Appl. Phys. Lett. **75**, 1949 (1999).

- [12] V.D. Okunev, Z.A. Samoilenko, V.M. Svistunov, O. Abaloshev, P. Gierłowski, A. Klimov, S.J. Lewandowski. J. Appl. Phys. **85**, 10, 7282 (1999).
- [13] Л.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Наука, М. (1952). 588 с.
- [14] В.К. Малиновский. ФТТ **41**, 5, 805 (1999).
- [15] V.S. Abramov, V.P. Pashenko, S.I. Khartsev, O.P. Cherenkov. Functional Materials **6**, 1, 64 (1999).
- [16] В.И. Абрамов, А.И. Линник. ФТВД **8**, 3, 90 (1998).
- [17] В.Я. Шур, Г.Т. Ломакин, В.П. Куминов, Д.В. Пелегов, С.С. Белоглазов, С.В. Словицкий, И.Л. Соркин. ФТТ **41**, 3, 505 (1999).