

Академик АН УССР В. И. АРХАРОВ, В. Н. БОГОСЛОВСКИЙ,
Р. В. КОТЕЛЬВА, В. П. ПАЩЕНКО

О ДЕФЕКТНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ
НИКЕЛЕВЫХ ФЕРРИТОВ

В настоящее время вопрос о дефектности кристаллической решетки сложных окислов, в том числе и ферритов, получаемых в результате твердофазных реакций, выяснен не до конца.

В данной работе путем сопоставления плотности твердой фазы, измеренной пикнометрическим методом (1), с плотностью, рассчитанной по рентгенографическим данным о параметре кристаллической решетки, исследовалась дефектность структуры никелевых ферритов с отношением числа ионов никеля к железу, равным 0,500 и 0,367. Образцы с $n_{Ni} : n_{Fe} = 0,500$ получали после отжига на воздухе при различных температурах в течение 6 час. эквимоларной смеси порошков NiO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и быстрого охлаждения.

Результаты рентгенографических данных о фазовом составе образцов и параметре кристаллической решетки никелевого феррита, а также относительном изменении веса таких образцов приведены в табл. 1. На рис. 1А приведена зависимость пикнометрической плотности образцов от температуры синтеза. Пунктирной линией на рисунке изображено значение плотности, соответствующее бездефектной кристаллической решетке никелевого феррита с тем же количественным соотношением ионов.

Исходным материалом для получения образцов с $n_{Ni} : n_{Fe} = 0,367$ служил порошок, частично ферритизированный на воздухе при 900° в течение 3 час. из смеси NiO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, взятых в мольном соотношении 0,734. Окончательный отжиг проводился на воздухе при различных температурах в течение 12 час. с последующим быстрым охлаждением. Результаты исследования этих образцов также приведены в табл. 1. На рис. 1Б изображена зависимость пикнометрической плотности от температуры отжига; пунктирными линиями изображены значения плотности, соответствующие бездефектной кристаллической решетке (1) никелевого феррита и дефектной, содержащей вакансии только в металлической подрешетке (2). В первом случае однофазный образец должен представлять собой твердый раствор $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, во втором — $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Согласно рентгенографическим и петрографическим данным, образцы обоих составов, отожженные в области температур $900 - 1100^\circ$, содержат фазы — как шпинельную, так и исходные NiO и

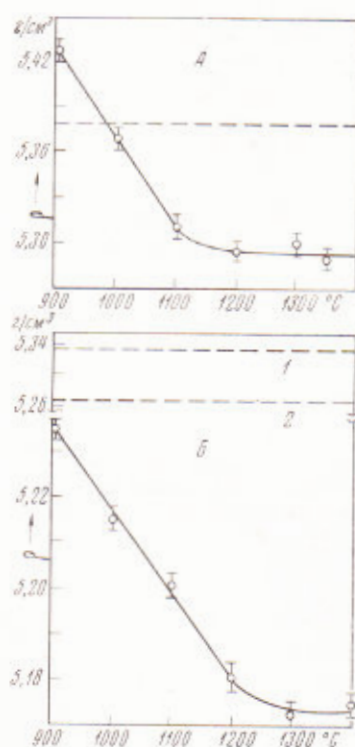


Рис. 1. Зависимость пикнометрической плотности образцов с $n_{Ni} : n_{Fe} = 0,500$ (А) и с $n_{Ni} : n_{Fe} = 0,367$ (Б) от температуры отжига

1088

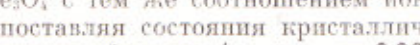
α -Fe₂O₃. Образцы, отожженные при температурах 1200—1400°, содержат только шпинельную фазу. Последнее согласуется с результатами работы (2). Наблюдаемое разное уменьшение пикнометрической плотности с повышением температуры отжига от 900 до 1200° связано в основном с увеличением в образцах относительной доли ферритной фазы.

Однако экспериментальные значения плотностей однофазных ферритовых образцов обоих исследованных составов, отожженных в области температур 1200—1400°, оказались значительно ниже «рентгенографических» плотностей бездефектных кристаллических решеток никелевых ферритов (см. рис. 1).

Такие низкие значения плотности твердой фазы, полученные пикнометрическим методом, когда изменения проводились на высокодисперсных ($d \sim 10^{-5}$ см) надежно дегазированных порошках, нельзя объяснить повышенной концентрацией вакансий только в катионной подрешетке, так как в этом случае должно было бы наблюдаться уменьшение параметра кристаллической решетки шпинельной фазы. Последнее же экспериментально не наблюдается (см. табл. 1). Можно полагать, что уменьшение плотности никелевых ферритов без уменьшения параметра кристаллической решетки обусловлено некомплектностью как катионной, так и анионной подрешеток (3, 4).

Обращает на себя внимание то, что параметр кристаллической решетки однофазных ферритовых образцов с $n_{Ni} : n_{Fe} = 0,367$, полученных после отжига при температурах 1300 и 1400°, увеличился (см. табл. 1). Такое изменение параметра решетки объясняется повышением концентрации Fe²⁺ в феррите в результате его термической диссоциации. Экспериментально полученное значение параметра кристаллической решетки в этом случае (8350 Å) полностью согласуется с расчетным, соответствующим твердому раствору NiFe₂O₄-Fe₂O₃, с тем же соотношением ионов никеля и железа.

Анализируя и сопоставляя состояния кристаллических решеток однофазных феррошпинельных образцов ($n_{Ni} : n_{Fe} = 0,367$), полученных при температурах 1200 и 1400°, можно отметить более окисленное состояние первых по отношению ко вторым. Поскольку значения пикнометрических плотностей образцов, отожженных при этих температурах, практически одинаковы и значительно ниже плотности, соответствующей бездефектной кристаллической решетке и даже дефектной, содержащей вакансии только в катионной подрешетке, надо полагать, что кристаллическая решетка феррита никеля в этом случае должна содержать вакансии в обеих подрешетках. Молекулярную формулу кристалла для образца, представляющего собой твердый раствор NiFe₂O₄-Fe₂O₃ (1400°), с учетом значения пикнометрической плотности и параметра кристаллической решетки, а также изменения относительного веса, можно представить в следующем виде:



где $\square^{(M)}$ и $\square^{(O)}$ — соответственно катионная и анионная вакансии. Тогда в результате перехода к более окисленному состоянию (1200°) можно ожи-

Таблица 1

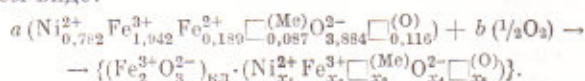
Т-ра ферритизации, °C	Относительное уменьшение веса $\Delta P/P \cdot 10^4$	Фазовый состав образцов	Параметр кристаллической решетки шпинельной фазы, Å
$n_{Ni} : n_{Fe} = 0,500$			
900	7	NiO, α -Fe ₂ O ₃ , NiFe ₂ O ₄	8,338
1000	17	То же	8,339
1100	12	» »	8,339
1200	11	NiFe ₂ O ₄	8,339
1300	14	То же	8,340
1350	15	» »	8,339
$n_{Ni} : n_{Fe} = 0,367$			
900	7	NiO, α -Fe ₂ O ₃ , NiFe ₂ O ₄	8,339
1000	11	То же	8,339
1100	24	» »	8,341
1200	26	NiFe ₂ O ₄	8,341
1300	40	То же	8,349
1400	66	» »	8,350

в результате перехода к более окисленному состоянию (1200°) можно ожи-

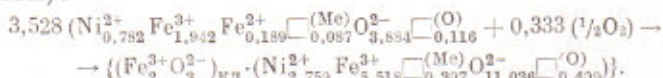
дать либо появления фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, либо образования твердого раствора $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Рентгенографическим и петрографическим методами фазового анализа таких образцов фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не обнаружено. Предположение, что процесс окисления сопровождается увеличением концентрации катионных вакансий, т. е. образованием твердого раствора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в никелевом феррите, содержащем вакансии в обеих подрешетках, опровергается, с одной стороны, постоянством пикнометрической плотности, которая при образовании катионных вакансий должна была бы существенно уменьшиться, и, с другой стороны, неизменностью количества элементарных ячеек в образцах, отожженных при 1200° и 1400°. Можно было бы полагать, что окисление сопровождается одновременно идущими двумя процессами: частичным заполнением анионных вакансий и возникновением дополнительных катионных вакансий при образовании новых элементарных ячеек шпинельной решетки. При этом, естественно, должен увеличиваться объем образца и повышаться концентрация $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в твердом растворе ее в никелевом феррите. Расчет показывает, что для обеспечения постоянства плотности число элементарных ячеек, на которое должен увеличиться образец при таком окислении, должно быть существенным. Согласно же экспериментальным данным, число элементарных ячеек практически остается постоянным.

По нашему мнению, единственным объяснением такого сочетания изменения плотности, относительного веса и параметра кристаллической решетки при окислении может служить образование в однофазном некомплектном по обеим подрешеткам никелевом феррите кластеров, по составу близких к Fe_2O_3 . Квазихимическую реакцию окисления тогда можно записать в следующем виде:



Полному переходу $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в процессе окисления при условии сохранения концентрации дефектов, существовавших при 1400° в обеих подрешетках, должна соответствовать квазихимическая реакция с такими коэффициентами (в расчете на получение 1 г-моля кластера Fe_2O_3 в составе шпинельной фазы):



Поскольку, как видно из эксперимента, присутствие кластера Fe_2O_3 не изменяет параметра кристаллической решетки, т. е. не приводит к изменению объема, то, зная плотность образца, содержащего одновременно кластеры и дефекты в шпинельной структуре, и вычислив плотность шпинельной фазы, не содержащей кластеров, можно определить плотность кластера:

$$\rho_{\text{кл}} = \rho_{\text{обр}} - \rho_{\text{шп}} = \rho_{\text{шпк}} - M_{\text{шп}} / a^3 = 5,180 \text{ г/см}^3 - 4,200 \text{ г/см}^3 = 0,980 \text{ г/см}^3.$$

Итак, в работе установлено, что образцы, отожженные на воздухе при температурах выше 1200°, содержат только одну шпинельную фазу. Образцы с $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Fe}} = 0,367$ после отжига на воздухе при 1200° и быстрого охлаждения представляют собой дефектный по обеим подрешеткам феррит никеля, в котором дефектность не может быть объяснена только наличием вакансий, но требует присутствия в решетке также и кластеров, по составу близких к Fe_2O_3 .

Донецкий физико-технический институт
Академии наук УССР

Поступило
22 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Богословский, Е. Г. Коссе, В. П. Пашенко, Республ. межведомств. сборн. Физ. тверд. тела, в. 1, Харьков, 1970, стр. 37. ² Н. М. О'Вгуан, F. R. Monforte, R. Blair, J. Am. Ceram. Soc., 48, 1577 (1965). ³ И. И. Вишнеvский, В. Н. Скрипак, ФТТ, 9, 2713 (1967). ⁴ В. И. Архаров, В. Н. Богословский, В. П. Пашенко, ДАН, 194, № 3, 628 (1970).