

Б. И. ПОКРОВСКИЙ, Л. М. ВАСИЛЬЕВА, А. Н. ГОРЯГА,
Н. В. СТЕРЛИКОВА

СТРОЕНИЕ И МАГНЕТИЗМ ФТОРКИСЛОРОДНЫХ ШПИНЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ЛИТИЯ

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 14 III 1975)

Магнитные характеристики ферритов со структурой шпинели, как правило, изменяют за счет преобразований в составе катионной подрешетки. Анионная подрешетка при этом практически остается без изменения. В то же время очевидно, что новые возможности варьирования свойств магнитных материалов связаны с применением ферромагнетиков со смешанными анионами. В первую очередь это относится к фторкислородным феррошпинелям. Ионы фтора и кислорода имеют очень близкие радиусы, что позволяет проводить замещение кислорода на фтор в широком диапазоне концентраций. С другой стороны, фтор значительно более электроотрицателен, чем кислород, и это должно приводить к резкому изменению электрофизических свойств ферритов. Имеется ряд сообщений о получении фторкислородных шпинелей на основе магнетита, ферритов никеля и кобальта (^{1, 2}). Эти материалы, как и следовало ожидать, обладают соответственно более низкой электропроводностью, чем исходные матрицы.

В данной работе были получены и исследованы новые фторсодержащие шпинели на основе важного промышленного материала — феррита лития. Общая формула полученных соединений $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Me}_x\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ *.

В качестве двухвалентных металлов были выбраны катионы как с повышенной стабилизацией в октаэдрических (Mg, Ni, Co), так и в тетраэдрических узлах (Zn) шпинельной решетки.

Оксифторидные шпинели синтезировали керамической технологией из смеси Li_2CO_3 , Fe_2O_3 , MeCO_3 и LiF в стехиометрических соотношениях. В магнийзамещенных образцах в качестве фторирующего агента использовали также и фторид магния. Смеси исходных реагентов, опрессованные в таблетки, сначала отжигались при 200°С и далее в течение часа при 1000°С. После чего образцы медленно охлаждались вместе с печью.

Химический анализ синтезированных веществ показал, что количество фтора в них соответствовало исходному.

Фазовый и структурный анализ препаратов проводился рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-1 (излучение CoK_α), по методике, приведенной в работе (³).

Намагниченность ферромагнитных соединений измерялась баллистическим методом на образцах в форме кубиков размерами 6×6×6 мм³ в полях до 10 кэ в температурном интервале 77–293°К. Величина магнитного момента (m_B) определялась экстраполяцией экспериментальных данных к абсолютному нулю (см. табл. 1). Параметр кристаллической решетки твердых растворов $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Me}_x\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ во всех системах монотонно увеличивается с возрастанием x .

Анализ структурных данных показывает, что частичное замещение кислорода на фтор практически не оказывает влияния на характер распре-

* Для феррошпинелей как раз переменного состава общая формула должна быть выражена $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Me}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$. Однако в данном случае в пределах ошибки опыта значения x и y практически совпадают.

Таблица 1

Магнитный момент и температура Кюри оксифторидных шпинелей
 $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Me}_x\text{O}_{4-x}\text{F}_x$

x	Магнитный момент, μ_B	Т-ра Кюри, $^\circ\text{K}$	x	Магнитный момент, μ_B	Т-ра Кюри, $^\circ\text{K}$
Me=Mg			Me=Zn		
0,0	2,48	916	0,1	2,95	863
0,2	2,33	866	0,2	3,58	789
0,4	1,77	822	0,3	4,02	733
0,6	1,40	724	0,4	3,94	633
0,8	1,19	719	0,5	3,09	573
1,0	0,9	633			
Me=Ni			Me=Co *		
0,1	2,41	945	0,1	2,36	910
0,2	2,36	910	0,2	2,47	902
0,3	2,29	903	0,3	2,29	893
0,4	2,19	890	0,4	2,48	885
0,5	2,16	874	0,5	2,11	864

* Для Со-замещенных ферритов значения магнитных моментов приводятся при 77°K .

деления металлов по катионной подрешетке. Катионы распределяются по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям в соответствии с теми же принципами, которые были установлены ранее для кислородных шпинелей (⁴). Действительно, ионы лития в оксифторидных фазах, как и в чистом феррите лития, заполняют практически только октаэдрические узлы. Приблизительно 10% магния находится в тетраэдрической подрешетке, а остальное его количество вне зависимости от состава распределяется по В-положениям. Наибольшую подвижность проявляют ионы железа, распределение которых зависит от соотношения других металлов. В цинковых материалах железо концентрируется преимущественно в В-узлах, так как А-узлы заняты цинком (см. табл. 2).

Таким образом, катионная и анионная подрешетки оказываются в первом приближении как бы независимыми. Это может быть использовано для управления, с одной стороны, магнитными, а с другой стороны, электрофизическими параметрами ферритов. Кроме того, введение фтора создает возможность иначе, чем в кислородных ферритах, изменить стехиометрические соотношения между металлами. Это, соответственно, проявляется и на магнитных свойствах смешанных ферритов.

Рассмотрим более подробно литий-цинковую систему. При небольших концентрациях цинка до $x \leq 0,4$ в чисто кислородных материалах зависимость намагниченности от состава определяется в соответствии с моделью Нееля выражением

$$n_B = 2,5 + 7,5x, \quad (1)$$

а для оксифторидных шпинелей

$$n_B = 2,5 + 5x, \quad (2)$$

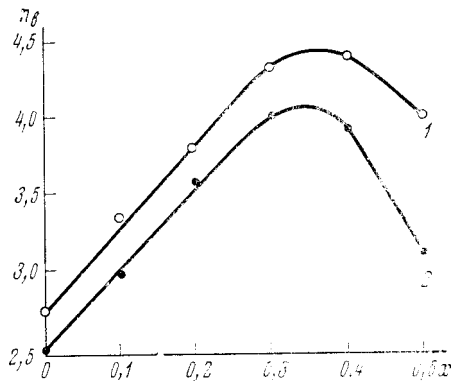


Рис. 1. Зависимость магнитного момента от состава: 1 — $\text{Li}_{0,5-0,5x}\text{Fe}_{2,5-0,5x} \cdot \text{Zn}_x\text{O}_4$; 2 — $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4-x}\text{F}_x$

Распределение катионов в структуре оксифторидных шпинелей $\text{Li}_{0,5}\text{F}_{2,5-x}\text{M}_x\text{O}_{4-x}\text{F}_x$

x	Параметр решетки, a , Å $\pm 0,003$	А-узлы			В-узлы		
		Li	М	Fe	Li	М	Fe
M=Mg							
0	8,331	—	—	1,0	0,5	—	1,5
0,2	8,332	0,01	0,08	0,91	0,49	0,12	1,39
0,4	8,345	0,02	0,10	0,91	0,48	0,30	1,22
0,6	8,358	0,03	0,10	0,88	0,47	0,50	1,03
0,8	8,372	0,04	0,10	0,86	0,46	0,70	0,84
1,0	8,383	0,08	0,15	0,77	0,42	0,85	0,73
M=Zn							
0,1	8,342	0,04	0,08	0,88	0,46	0,02	1,52
0,2	8,359	0,05	0,17	0,78	0,45	0,03	1,52
0,3	8,373	0,03	0,27	0,70	0,47	0,03	1,50
0,4	8,386	0,04	0,39	0,57	0,46	0,01	1,53
0,5	8,398						
M=Ni							
0,1	8,331	0,02	—	0,98	0,46	0,1	1,43
0,2	8,332	0,04	—	0,96	0,48	0,2	1,34
0,3	8,333	0,04	—	0,96	0,46	0,3	1,24
0,4	8,333	0,06	—	0,94	0,44	0,4	1,16
0,5	8,335						
M=Co							
0,1	8,335	0,01	—	0,99	0,49	0,1	1,41
0,2	8,338	0,03	—	0,97	0,47	0,2	1,33
0,3	8,345	0,01	—	0,99	0,49	0,3	1,21
0,4	8,352	0,06	—	0,94	0,44	0,4	1,16
0,5	8,361	0,02	—	0,98	0,48	0,5	1,02

т. е. при одном и том же содержании цинка достигается различный эффект. Действительно, из сравнения наших данных с результатами работы (5) (рис. 1) видно, что рост намагниченности насыщения для оксифторидных фаз с добавками цинка происходит медленнее. Причем отношение изменения магнитного момента к изменению состава до $x=0,4$ равно 5, как это и следует из выражения (2).

Магний в комбинации со фтором оказывается очень эффективным элементом для получения термостабильных литиевых ферритов с низкой индукцией. Так, если в отсутствие фтора намагниченность $\text{Li} - \text{Mg}$ ферритов снижается пропорционально $0,5x$, то в оксифторидных ферритах это происходит в два раза интенсивнее. В данном случае влияние Mg аналогично действию алюминия или скандия в чисто кислородных ферритах (6, 7).

Нужно остановиться еще на одном не менее интересном явлении. Такие свойства ферритов, как точки Кюри, зависят как от распределения железа по подрешеткам, так и от общего его содержания. В смешанных фторсодержащих материалах общее количество железа при одном и том же x уменьшается в два раза быстрее, чем в кислородных. С другой стороны, точка Кюри в обоих случаях снижается пропорционально содержанию двухвалентного металла, т. е. в определенном смысле оксифторидные феррошпинели более термостабильны, чем кислородные. Измерение сопротивлений полученных ферритов при комнатной температуре показало, что оксифторидные шпинели обладают более высоким сопротивлением, чем кислородные. Так в системе $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ сопротивление увеличивается от 10^6 до 10^7 ом.

При больших замещениях кислорода на фтор магнитные свойства твердых растворов уже не могут быть аппроксимированы простой моделью Нееля. Очевидно, это связано с тем, что структуру твердых растворов нельзя рассматривать как некоторое статистическое распределение катионов и анионов по узлам кристаллической решетки. Наличие ближнего атомного порядка приводит к существенным флуктуациям и в магнитном порядке. В кристалле возникают области с различным типом магнитного упорядочения. Существование в твердом растворе структурных доменов соответственно отражается в общей картине магнетизма. Поэтому простые соотношения между статистической кристаллохимической моделью ферритов и реальной магнитной структурой твердых растворов находятся в значительном противоречии. В этом случае становится затруднительным установить количественные связи между содержанием фтора и трансформацией магнитных свойств ферритов. Однако общие закономерности остаются неизменными во всем возможном диапазоне замещения кислорода на фтор.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Claverie, H. Dexpert et al., Mat. Res. Bull., v. 6, 1125 (1971). ² J. Claverie, J. Portier, R. Pauthenet, J. Solids State Chem., v. 5, 207 (1972). ³ И. В. Игонина, Б. И. Покровский и др., Кристаллография, т. 18, № 3, 487 (1973). ⁴ Ж. Бляссе, Кристаллохимия феррошпинелей, М., «Металлургия», 1968. ⁵ Е. Гортер, УФН, т. 57, 332 (1955). ⁶ J. A. Schulkes, G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids, v. 24, 1651 (1963). ⁷ Б. И. Покровский, Л. Н. Комиссарова и др., Магнитные и кристаллохимические свойства ферритов, М., Изд-во МГУ, 1974, стр. 101.