

Досліджено магнію ферит-хроміти системи $MgFe_{2-x}Cr_xO_4$, одержані методом сумісного осадження гідроксидів з водних розчинів відповідних хлоридів. Встановлено, що магнітовпорядкована фаза наявна в зразках тільки при $x > 1,6$. Аналіз результатів мессбауерівських та X-променевої структурних досліджень показав відхилення реального ближнього оточення іона заліза від найбільш ймовірного. Іонів Fe^{2+} в даних зразках не виявлено

Ключові слова: мессбауерівська спектроскопія, магнію ферит-хроміти, шпінель, кристалічна структура, метод осадження

Исследованы феррит-хромиты магния системы $MgFe_{2-x}Cr_xO_4$, полученные методом совместного осаждения гидроксидов из водных растворов соответствующих хлоридов. Установлено, что магнитоупорядоченная фаза присутствует в образцах только при $x > 1,6$. Анализ результатов мессбауэровских и рентгеноструктурных исследований показал отклонение реального ближнего окружения иона железа от наиболее вероятного. Ионов Fe^{2+} в данных образцах не обнаружено

Ключевые слова: мессбауэровская спектроскопия, магния феррит-хромиты, шпинель, кристаллическая структура, метод осаждения

МЕССБАУЕРІВСЬКІ ДОСЛІДЖЕННЯ ШПІНЕЛІДІВ СИСТЕМИ $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ ГІДРООКИСНОГО СПІВОСАДЖЕННЯ

А. В. Луцась

Кандидат хімічних наук, доцент**

E-mail: anlucas09@gmail.com

В. В. Мокляк

Кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бул. Академіка Вернадського, 36, м. Київ, Україна, 03142

E-mail: metall@imp.kiev.ua

І. П. Яремій

Доктор фізико-математичних наук, професор*

E-mail: YaremiyIP@gmail.com

С. І. Яремій

Кандидат фізико-математичних наук, асистент

Кафедра медичної інформатики, медичної і біологічної фізики
Івано-Франківський національний медичний університет
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018

E-mail: Yaremiy.S.I@gmail.com

І. М. Гасюк

Доктор фізико-математичних наук, професор*

E-mail: ftf_dekanat@pu.if.ua

М. П. Матківський

Кандидат технічних наук, доцент**

E-mail: pryg_der@pu.if.ua

*Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій***

Кафедра теоретичної і прикладної хімії*

***Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018

1. Вступ

Магнію ферит-хроміти зі структурою шпінелі $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, одержані за різними технологіями, вже протягом десятиліть викликають науковий і практичний інтерес. Широкий спектр властивостей дає змогу використовувати їх при виготовленні електродів [1–3], в якості каталізаторів [4, 5], адсорбентів [6] матеріалів з великим опором та малими втратами в довгохвильовій частині НВЧ-діапазону [7] та ін.

В процесі феритизації існує можливість збереження вільного ферум (III) оксиду, який, перетворюючись в магнетит, сприяє появі значної кількості Fe^{2+} . Для

зменшення діелектричних втрат у феритах необхідно унеможливити збереження вільного ферум (III) оксиду і утворення іонів Fe^{2+} , що забезпечується шляхом підвищення однорідності шихти. Досягти високої хімічної однорідності феритів можна за допомогою методу сумісного осадження гідроксидів металів. Проте, технологічно контрольовані властивості систем, отриманих таким методом, відрізняються від властивостей феритів, синтезованих традиційним керамічним методом.

Тому актуальною проблемою є встановлення закономірностей в магнітних характеристиках ферит-шпінелей, отриманих методами, відмінними від класичної керамічної технології.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

В роботі [8] наведені результати кристалохімічних досліджень і раманівської спектроскопії феритів системи $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), в [9, 10] вивчені кристалохімічні і магнітні властивості феритів системи $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ одержаних за керамічною технологією із суміші оксидів. Магнію хроміт з параметром ґратки 8,3347 Å та середнім розміром часток 85–124 нм було синтезовано з розчинів нітратів металів в стехіометричному співвідношенні гідротермальним способом при різних рН, температурах і часі [11]. В [12] описано одержання $MgCr_2O_4$ вбудованих в матрицю діоксиду кремнію з нітратів відповідних солей за допомогою окисно-відновної реакції з 1,3-пропандіолом. Електричний питомий опір наноферитів системи $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) одержаних гелем-цитратним методом вимірювався авторами [13]. Однак про дослідження магнітної мікроструктури методом мессабауерівської спектроскопії в статтях [8–13] не повідомляється.

В роботі [14] були проведені мессабауерівські дослідження магнію ферит-хромітів із загальною формулою $MgFe_{2-x}Cr_xO_4$ ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$), синтезованих методом співосадження з нітратів солей за допомогою $NaOH$. Спектри зразків $x=0,25; 0,5$ є схожими і демонструють симетричний дублет. Внаслідок того, що $MgCr_2O_4$ має нормальну структуру, а $MgFe_2O_4$ – частково обернену, із збільшенням вмісту заліза буде відбуватись поступовий перехід іонів Fe^{3+} з октаедричних позицій до тетраедричних. Спектр зразка $x=0,75$ вказує на те, що Fe^{3+} починають займати сусідні позиції. Мессабауерівський спектр $MgFe_2O_4$ свідчить про магнітне впорядкування та має форму секстету з асиметричним уширенням ліній, що накладаються на дублет в центральній частині.

Мессабауерівські спектри шпинелідів $Fe_{1-x}Mg_xCr_2O_4$ до $x=0,5$ проявляють тільки синглет, що свідчить про те, що заміщення катіонів в другій координаційній сфері не вносить вкладу в анізотропію градієнта електричного поля на ядрах тетраедричних Fe^{2+} [15]. Мессабауерівські дослідження синтезованого за керамічною технологією $MgFe_2O_4$ показали відсутність іонів Fe^{2+} [16], тоді як автори [17] повідомляють про утворення доволі великої кількості Fe^{2+} іонів у зразках $MgFeCrO_4$ і $MgFe_{0,6}Cr_{1,4}O_4$. Також мессабауерівські дослідження виготовлених за керамічною технологією зразків $Mg_{1-x}Zn_xFeCrO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) були проведені в [18], $Fe_{1-x}Mg_xCr_2O_4$ в [19].

Хроміти даної системи через наявність іонів Cr^{3+} та немагнітних іонів Mg^{2+} можуть мати фрустровану магнітну структуру, тобто структуру, в якій магнітний порядок не розповсюджується на весь об'єм зразка, а існують окремо намагнічені мікроскопічні області. Автори [20] припускають, що синтезовані зразки можуть мати скупчення однотипних іонів, що призводить до появи областей збагачених атомами феруму, хрому та значної кількості зв'язків $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ в шпинелідах з великою кількістю магнію. Аналогічну ситуацію описано в [21].

З проведеного аналізу можна зробити висновок, що магнітна мікроструктура магнієвих ферит-хромітів суттєво залежить від умов синтезу зразків, а наявні дані не є однозначними. При цьому в літературі відсутні дані про магнітну мікроструктуру та мессабауерівські дослідження зразків складу $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$,

одержаних з хлоридів відповідних металів методом співосадження гідроксидів. Не вирішеним і суперечливим також залишається питання наявності іонів Fe^{2+} в шпинелях даного складу.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи було встановлення закономірностей у формуванні магнітної мікроструктури ферит-шпинелей складу $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, одержаних співосадженням гідроксидів з хлоридів відповідних солей. Це дозволить визначити мікромагнітні параметри отриманих зазначеним способом феритів і буде новою інформацією для науковців та інженерів, які працюють в галузі синтезу та використання в техніці феритових матеріалів.

Для досягнення даної мети були поставлені наступні задачі:

- синтезувати ферит-шпинелі складу $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ методом співосадження гідроксидів з хлоридів відповідних солей та визначити їх основні кристалохімічні параметри;
- методом мессабауерівської спектроскопії встановити закономірності в характері надобмінної взаємодії в системі $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$;
- встановити наявність (чи відсутність) іонів Fe^{2+} в шпинелях складу $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, синтезованих методом співосадження гідроксидів з хлоридів відповідних солей.

4. Результати дослідження магнію ферит-хромітів синтезованих методом гідроокисного співосадження

4.1. Одержання магнію ферит-хромітів та структурні дослідження

Для дослідження методом сумісного осадження гідроксидів було синтезовано ряд ферит-хромітів магнію із загальною формулою $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$. Вихідними компонентами були водні розчини хлоридів: $MgCl_2 \times 6H_2O$, $FeCl_3 \times 6H_2O$ і $CrCl_3 \times 6H_2O$ марки «ч.д.а.», концентрований розчин аміаку марки «ч.д.а.», хлоридна кислота та дистильована вода. Вміст магнію, заліза та хрому у водних розчинах після відокремлення осадів в процесі синтезу феритів визначали комплекснометричним титруванням. Відмиті та відфільтровані осадки сушили при температурі 100–110 °С та спікали при 1000 °С протягом 4 год із наступним загартовуванням на повітрі.

Дослідження фазового складу спечених порошків проводилося методом рентгеноструктурного аналізу в $Rh_{K\alpha}$ – випромінюванні на дифрактометрі ARL 9800 та в $Cu_{K\alpha}$ випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3 (СССР).

Якісний фазовий аналіз зразків показав, що вони у всьому діапазоні заміщень є однофазними і відповідають ґратці шпинелі з просторовою групою $Fd3m$. З ростом ступеня заміщення ферумом x на дифрактограмах спечених зразків спостерігається зміщення піків, що пов'язано з ростом сталої ґратки від 0,833 нм до 0,838 нм (рис. 1, точки). Це пояснюється входженням внаслідок заміщення у кристалічну ґратку іонів феруму з більшим іонним радіусом. Також на рис. 1 приведені теоретично обчислені за рівнянням Пуа

[22] (пунктирні лінії) параметри ґратки синтезованих зразків в залежності від вмісту Fe. Лінія 2 відображає зміну параметру ґратки при заміщенні хрому ферумом у випадку нормальної шпінелі, тобто магній залишається у тетраедричних порожнинах, а лінія 3 відповідає заміщенню хрому ферумом з одночасною наростаючою міграцією магнію з тетраедричних порожнин в октаедричні (обернена шпінель). Одержана шпінель займає проміжне місце між нормальною та оберненою.

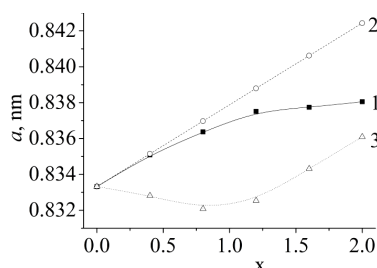


Рис. 1. Залежність параметра елементарної комірки a шпінелі $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ від вмісту Fe (x): 1 – експериментальні значення; 2, 3 – теоретично обчислені для нормальної та оберненої шпінелі відповідно

Іони хрому мають схильність до октаедричних позицій, що пов'язано з будовою електронної оболонки. Всі хромові шпінелі є нормальними, тобто містять хром тільки в октаедрах. Іони Mg^{2+} та Fe^{3+} можуть займати як тетра-, так і октапозиції, тому шпінель $MgFe_2O_4$ має змішаний тип розподілу катіонів за підґратками [23, 24]. Досліджувану систему магній ферит-хромітів $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ можна записати у вигляді $(Mg_{1-\epsilon}Fe_{\epsilon})_A[Mg_{\epsilon}Fe_{x-\epsilon}Cr_{2-x}]_BO_4$, де ϵ – частка Me^{3+} в тетраедричній підґратці, x – кількість іонів Fe в зразку ($0 \leq x \leq 2$), в квадратні дужки виділені катіони, що розташовані в октаедричній підґратці.

Катіонний розподіл елементів в підґратках визначався з експериментальних рентгенівських дифрактограм за допомогою програми FullProf з пакета програм WinPLOTR, в якій проводився повнопрофільний аналіз методом Рітвельда.

Приклад аналізу за допомогою програми FullProf одержаних з використанням мідного випромінювання на установці ДРОН-3 дифрактограм спечених феритів граничних складів $MgCr_2O_4$ та $MgFe_2O_4$ представлено на рис. 2 (експериментальні криві позначені червоними точками, теоретично розраховані – суцільними чорними лініями). Навпроти рефлексів біля кутової шкали нанесено сині вертикальні риски, які відповідають положенням ліній, та індекси Міллера відповідних площин. Як видно з рис. 2, спостерігається хороше співпадання інтенсивностей експериментальних та теоретично розрахованих дифрактограм у всьому кутовому діапазоні, що свідчить про коректність визначених кристалографічних параметрів. Також варто звернути увагу на суттєву різницю у співвідношеннях інтенсивностей рефлексів зразків граничних складів $MgCr_2O_4$ та $MgFe_2O_4$ (особливо при малих кутах). Врахування вказаної різниці при наближенні експериментальних дифрактограм теоретичними є підтвердженням можливості отримання коректних залежностей кристалохімічних параметрів від складу.

Розраховані за рентгенодифрактометричними даними залежності катіонного розподілу та кристало-

хімічних параметрів (ступінь оберненості ϵ (частка двовалентних катіонів в октаедричній позиції чи тривалентних в тетраедричній), аніонний параметр U) ферит-хромітів магнію системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ представлено на рис. 3, 4.

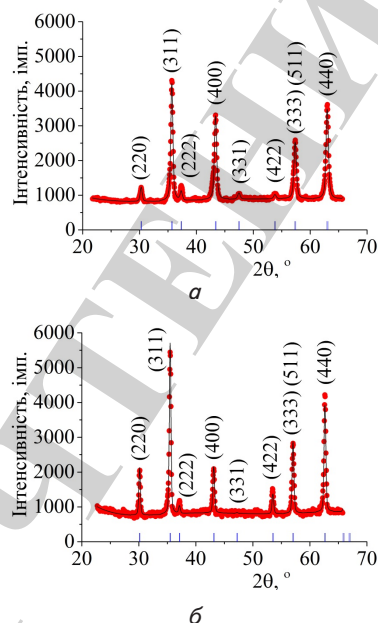


Рис. 2. Дифрактограми феритів складу: а – $MgCr_2O_4$; б – $MgFe_2O_4$ (червоні точки – експериментальні дифрактограми, чорні лінії – теоретично обчислені)

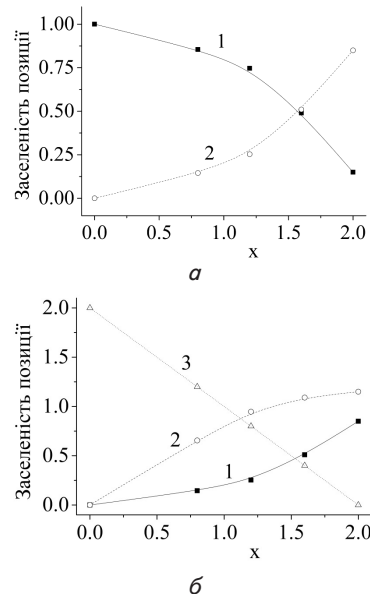


Рис. 3. Залежність від вмісту Fe (x) заселення підґраток шпінелі $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ (1 – Mg, 2 – Fe, 3 – Cr): а – тетраедричної; б – октаедричної

Як видно з рис. 3, із ростом кількості феруму в зразку вміст феруму як в тетра- так і в октаположеннях зростає. При цьому при великому вмісті феруму швидкість зростання його кількості в тетрапідґратці збільшується, а в октапідґратці – зменшується. Вміст хрому відповідає заданому при синтезі складу і лінійно зменшується при рості заміщення. Вміст магнію залишається незмінним і рівним 1, зменшуючись в те-

тра- та зростаючи в октапідгратці (при чому швидкість зазначених змін із ростом вмісту феруму в зразках зростає). Аніонний параметр, який характеризує ступінь відхилення від ідеальної структури, зменшується із збільшенням вмісту феруму в зразках, а ступінь зворотності ϵ при цьому зростає.

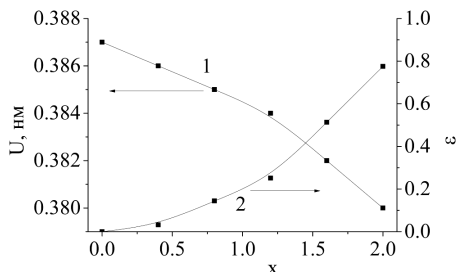


Рис. 4. Залежність аніонного параметра U (1) та ступеня зворотності ϵ (2) шпінелі $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ від вмісту $Fe(x)$

4.2. Мессбауерівські дослідження магнію ферит-хромітів

Для вивчення магнітної мікроструктури одержаних зразків, незалежної оцінки кількісних значень розподілу феруму по підгратках та оцінки наявності іонів Fe^{2+} проводилися мессбауерівські дослідження.

Мессбауерівські спектри поглинання магнію ферит-хромітів були отримані при кімнатній температурі в геометрії поглинання з використанням джерела γ -квантів ^{57}Co активністю ~ 100 мКи в хромовій матриці в режимі постійних прискорень на мессбауерівському спектрометрі MS1104 Em (Росія). Розшифровку одержаних спектрів з метою знаходження параметрів його окремих компонент здійснювали за допомогою універсальної мессбауерівської програми MossWin (Чехія).

Ферити є складними магнітними системами, характер магнітного впорядкування в яких є результатом конкуренції різних видів надобмінних взаємодій. Наявність двох підграток, нееквівалентних в магнітному і кристалографічному відношенні, призводить до суттєвого ускладнення спектрів. Коректна інтерпретація є можливою тільки при достатньо повній апріорній інформації про об'єкт дослідження з точки зору кристалографії. Зазначена інформація була отримана та проаналізована в попередньому пункті.

У першому наближенні результуючий мессбауерівський спектр від шпінельних феритів, у яких атоми Феруму розподілені між тетра- і октавузлами, є суперпозицією двох компонент. Аналіз мессбауерівських досліджень таких систем показує, що ефективні магнітні поля на ядрах октаедричних катіонів Fe^{3+} мають вищі значення, ніж на ядрах тетраедричних іонів Fe^{3+} [25].

Ферит-хроміти магнію зі структурою шпінелі – це типові несконденсовані антиферромагнетики. Формування магнітного моменту у них відбувається шляхом непрямої надобмінної взаємодії через аніони кисню O^{2-} по ланцюжках $(Fe^{3+})_A-O^{2-}-(Fe^{3+})_B$, при чому магнітні моменти тетра- та октапозицій напрямлені протилежно.

Заміщення одних іонів іншими призводить до необхідності врахування ймовірностей різноманітних варіантів ближнього оточення досліджуваного мессбауерівського ядра [26]. Порушення прямої обмінної взаємодії при заміщенні іонів заліза Fe^{3+} на немагнітні іони призводить до появи магнітонееквівалентних

позицій заліза з меншими ефективними полями на ядрах Fe^{3+} . На спектрах це проявляється появою парамагнітної дублетної компоненти при кількості магнітних сусідів ≤ 2 . Для коректного аналізу експериментальних мессбауерівських спектрів Fe^{57} досліджуваної системи зразків було розраховано значення величини ймовірності формування кожного з нееквівалентних положень мессбауерівських атомів Fe^{3+} в октапозиціях (табл. 1). Розрахунок проведено згідно біноміального розподілу:

$$P_z^{(n)} = \frac{z!}{n!(z-n)!} k^{(z-n)} (1-k)^n, \quad (1)$$

де z – координаційне число; n – число магнітних сусідів Fe^{3+} ($0 \leq n \leq z$); k – відносна кількість немагнітних сусідів.

Таблиця 1

Розподіл ймовірності формування магнітонееквівалентних положень мессбауерівських спектрів атомів Fe^{3+} для октапозицій (значення подаються у відсотках)

x	$P_0^{(0)}$	$P_1^{(1)}$	$P_2^{(2)}$	$P_3^{(3)}$	$P_4^{(4)}$	$P_5^{(5)}$	$P_6^{(6)}$
0.8	51	36	11	2	0	0	0
1.2	22	38	27	10	2	0	0
1.6	2	11	25	31	21	8	1

Згідно моделі Джило [27], магнітний катіон, що має два чи менше магнітні обмінні зв'язки з іонами іншої підгратки, не вносить вклад у сумарну намагніченість і веде себе як парамагнітний іон. Таким чином, існує набір дискретних значень локальних полів на ядрах заліза, що займають кілька магнітонееквівалентних положень в октапозиціях. Тому, згідно табл. 1, для зразків з $x \leq 0,8$ очікуються мессбауерівські спектри, складовими яких є тільки дублети, для зразків з $x=1,2$ очікуються спектри, складовими яких є інтенсивні дублети ($\approx 80-90\%$) та незначної інтенсивності секстиплети. В зразках із $x > 1,6$ повинні спостерігатися інтенсивності секстиплети та незначної інтенсивності дублети.

Експериментальні мессбауерівські спектри приведені на рис. 5. Параметри мессбауерівських спектрів представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Параметри мессбауерівських спектрів ферит-хромітів магнію

x	a, мм/с	I, мм/с	Q, мм/с	$H_{эф}$, кЕ	S, %
0,8	0,506±0,01	0,448±0,01	0,597±0,01	–	100
1,2	0,546±0,01	0,455±0,01	0,608±0,01	–	100
1,6	0,28±0,02	0,34±0,01	1,74±0,03	365	2
	0,42±0,01	0,57±0,01	0,12±0,01	–	98

Отже, спектри зразків з $x \leq 1,2$ складаються з одиначних дублетів (рис. 5, а, б). Значення ізомерних зсувів та квадрупольного розщеплення для зразків з $x \leq 1,2$ відповідають іонам заліза у тривалентному стані (Fe^{3+}). Відсутність магнітної надтонкої структури у γ -резонансних спектрах вказує на приналежність іонів Fe^{3+} , які формують дублетну складову спектра, до

парамагнітної фази. Даний факт зумовлений великою кількістю немагнітних іонів у зразках. Однак у спектрі зразка з $x=1,2$, виходячи з ймовірності формування магнітонеєквівалентних положень (табл. 1), мав би спостерігатися також і невеликої інтенсивності секстиплет. Відсутність зазначеного секстиплета в експериментальному спектрі свідчить про відхилення реального ближнього оточення іона феруму від найбільш ймовірного. Причиною цього є метод виготовлення феритів. Зразки були одержані у вигляді вискодисперсного порошку, який спікався при $T=1000\text{ }^\circ\text{C}$ з наступним загартовуванням на повітрі. Це зумовило розорієнтацію магнітних моментів окремих іонів і наступне «замороження» в такому стані. Необхідно відмітити деяке уширення ліній дублетів $a=0,506-0,546$, що також зумовлено загартовуванням.

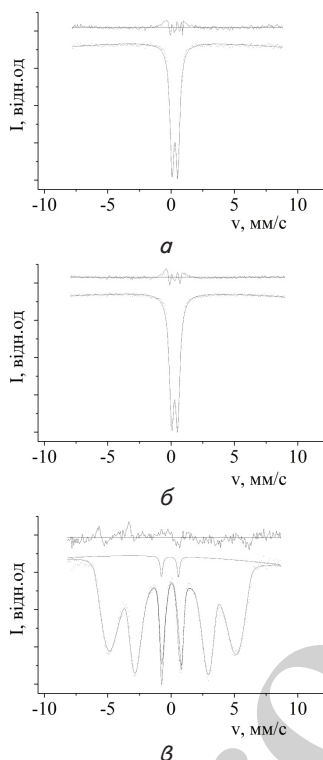


Рис. 5. Мессбауєрівські спектри ферит-хромітів магнію:

- $a - (\text{Mg}_{0,855}\text{Fe}_{0,145})_{\text{A}}[\text{Mg}_{0,145}\text{Fe}_{0,655}\text{Cr}_{1,2}]_{\text{B}}\text{O}_4$;
 $b - (\text{Mg}_{0,747}\text{Fe}_{0,253})_{\text{A}}[\text{Mg}_{0,253}\text{Fe}_{0,947}\text{Cr}_{0,8}]_{\text{B}}\text{O}_4$;
 $v - (\text{Mg}_{0,490}\text{Fe}_{0,510})_{\text{A}}[\text{Mg}_{0,510}\text{Fe}_{1,090}\text{Cr}_{0,4}]_{\text{B}}\text{O}_4$

Спектр зразка з $x=1,6$ (рис. 5, v) складається з парамагнітного дублету (2 %) та релаксаційного секстиплета (98 %). Велике значення величини квадрупольного розщеплення свідчить про низьку симетрію структури. В спектрі наявний інтенсивний релаксаційний секстиплет, хоча згідно табл. 1 та моделі Джилио очікується також інтенсивний дублет. Це зумовлено тим, що температура спікання була не достатньо високою для повної релаксації магнітної надтонкої структури із переходом в парамагнітну фазу. Це спричинило до виникнення неперервного розподілу ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{3+} (рис. 6). Найімовірніші значення ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{3+} приведені в табл. 3. В шпінелях, де є тільки тривалентні іони заліза, ефективні магнітні поля на ядрах Fe^{57} і хімічні зсуви більші для іонів в октаедричних вузлах,

і менші для іонів в тетраедричних вузлах. З табл. 3 можна зробити висновок, що іони Fe^{3+} із середніми значеннями $H_{\text{ef},3}=417\text{ кЕ}$ та $H_{\text{ef},2}=348\text{ кЕ}$ займають окта- і тетрапозиції відповідно, а магнітонеєквівалентне положення іонів Fe^{3+} із середнім значенням $H_{\text{ef},1}=229\text{ кЕ}$ зумовлено немагнітним заміщенням та релаксаційними явищами в зразку.

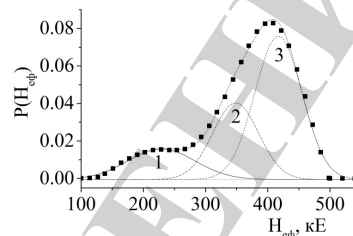


Рис. 6. Розподіл ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{3+} у зразку $(\text{Mg}_{0,49}\text{Fe}_{0,51})_{\text{A}}[\text{Mg}_{0,51}\text{Fe}_{1,09}\text{Cr}_{0,4}]_{\text{B}}\text{O}_4$

Таблиця 3

Найімовірніші значення ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{3+} в зразку $(\text{Mg}_{0,49}\text{Fe}_{0,51})_{\text{A}}[\text{Mg}_{0,51}\text{Fe}_{1,09}\text{Cr}_{0,4}]_{\text{B}}\text{O}_4$, $x=1,6$

№	Ефективне магнітне поле, кЕ	Інтегральна інтенсивність, %
1	229	16
2	348	29
3	417	55

Відхилення ближнього оточення іонів Феруму від найімовірнішого, що є результатом загартовування зразків, викликає появу локальних заморожених від температури синтезу напружених кластерів із статистичним впорядкуванням катіонів у підґратках [28]. Це свідчить про мезоскопічну модель будови досліджуваних ізоструктурних твердих розчинів, тобто формування суперпозиції нестатистично впорядкованих станів.

5. Обговорення результатів дослідження формування кристалічної і магнітної мікроструктури одержаних шпінелідів

Переваги та недоліки використання методу гідрокисного співосадження для одержання магнію ферит-хромітів, а також детальніший аналіз кристалохімічних параметрів даних матеріалів проведений нами в [29].

Одержана шпінель складу $\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ займає проміжне місце між нормальною та оберненою. Аніонний параметр, який характеризує ступінь відхилення від ідеальної структури, зменшується із збільшенням вмісту феруму в зразках, а ступінь зворотності при цьому зростає. Заміщення в шпінельних фазах частини тривалентних іонів феруму на хром приводить до нормалізації структури шпінелі.

Із ростом кількості феруму в зразку вміст феруму як в тетра- так і в октаположеннях зростає, однак при високому вмісті феруму швидкість зростання його кількості в тетрапідґратці збільшується, а в октапідґратці – зменшується. Вміст хрому та магнію відповідає заданому при синтезі складу, причому вміст магнію зменшується в тетра- та зростає в октапідґратці (швидкість зазначених змін із ростом вмісту феруму в зразках збільшується).

При $x < 1,6$ надтонка магнітна структура у γ -резонансних спектрах відсутня, що свідчить про належність іонів Fe^{3+} , які формують парамагнітну складову спектра, до парамагнітної фази. Відсутність секстиплетів в експериментальних спектрах свідчить про відхилення реального ближнього оточення іона феруму від найімовірнішого. Це пов'язано з методом виготовлення зразків, які були одержані у вигляді високодисперсного порошку, що спікався при $T=1000\text{ }^\circ\text{C}$ з наступним загартовуванням на повітрі.

При $x \geq 1,6$ на γ -резонансних спектрах спостерігаються секстиплеті, тобто наявна магнітвпорядкована фаза. Виходячи з невисокої температури спікання в зразках спостерігається низька симетрія близького оточення та неперервний розподіл ефективних магнітних полів на ядрах Fe^{3+} .

Відношення заселеностей октапідгратки до тетрапідгратки, обчислене із даних рентгеноструктурного аналізу, дорівнює 2,1, а аналогічне відношення, обчислене із інтегральних інтенсивностей месбауерівських секстиплетів – 1,9. Отримані значення (зважаючи на наявність релаксаційного секстиплету та використання моделі неперервного розподілу ефективних магнітних полів на ядрах) можна вважати добре співпадаючими. Вони підтверджують коректність результатів аналізу обома методами та достовірність одержаних у статті висновків.

На кінець варто зауважити, що іонів Fe^{2+} в зразках методом месбауерівської спектроскопії не виявлено, що добре узгоджується із літературними даними, згідно яких, іони Fe^{2+} не утворюються, якщо вміст хрому перевищує 0,2.

Використання методу співосадження дало можливість отримати однофазні магнітні ферит-хроміти магнію при температурах на $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ нижчих, ніж за типовою керамічною технологією. Отриманий ма-

теріал, виходячи з методу синтезу, характеризувався високою однорідністю хімічного складу. Варто зауважити, що використання методу співосадження вимагає проведення детального аналізу промивних вод для встановлення реального хімічного складу отриманого матеріалу та мінімізації можливого відхилення від очікуваного хімічного складу. Використання різних типів охолодження матеріалу після відпалу (охолодження з пічкою, загартовування на повітрі чи у воді) дає можливість варіювати магнітними характеристиками матеріалу в широких межах, що створює широке поле для подальших наукових та технологічних пошуків.

6. Висновки

1. Методом співосадженням гідроксидів з хлоридів відповідних солей синтезовано однофазні у всьому діапазоні заміщення зразки із загальною формулою $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ ($0 \leq x \leq 2$). Одержана шпінель займає проміжне місце між нормальною та оберненою. Із збільшенням вмісту феруму в зразках ступінь зворотності зростає, а аніонний параметр, який характеризує ступінь відхилення від ідеальної структури, зменшується.

2. Встановлено, що застосування методу співосадження гідроксидів з хлоридів відповідних солей для одержання зразків $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ ($0 \leq x \leq 2$) призводить до утворення парамагнітної структури матеріалу при $x < 1,6$. При $x \geq 1,6$ відносно невисока температура спікання ($100\text{ }^\circ\text{C}$) призводить до формування низькосиметричного ближнього катіонного оточення резонансних ядер Fe^{57} , що зумовлює релаксаційний характер зафіксованих зееманівських секстиплетів.

3. Підтверджено відсутність іонів Fe^{2+} в ферит-шпінелях складу $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, синтезованих співосадженням гідроксидів з хлоридів відповідних солей.

Література

1. Rai, A. K. Combustion synthesis of $MgFe_2O_4$ /graphene nanocomposite as a high-performance negative electrode for lithium ion batteries [Text] / A. K. Rai, T. V. Thi, J. Gim, J. Kim // *Materials Characterization*. – 2014. – Vol. 95. – P. 259–265. doi: 10.1016/j.matchar.2014.06.024
2. Pan, Y. $MgFe_2O_4$ nanoparticles as anode materials for lithium-ion batteries [Text] / Y. Pan, Y. Zhang, X. Wei, C. Yuan, J. Yin, D. Cao, G. Wang // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 109. – P. 89–94. doi: 10.1016/j.electacta.2013.07.026
3. Stefan, E. Synthesis and characterization of chromium spinels as potential electrode support materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells [Text] / E. Stefan, J. T. S. Irvine // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol. 46, Issue 22. – P. 7191–7197. doi: 10.1007/s10853-010-4489-1
4. Rida, K. Influence of the synthesis method on structural properties and catalytic activity for oxidation of CO and C_3H_6 of pirochromite $MgCr_2O_4$ [Text] / K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M. A. Peña, A. Martínez-Arias // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 375, Issue 1. – P. 101–106. doi: 10.1016/j.apcata.2009.12.024
5. Tripathi, V. K. Rapid Synthesis of Mesoporous, Nano-Sized $MgCr_2O_4$ and Its Catalytic Properties [Text] / V. K. Tripathi, R. Nagarajan // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 99, Issue 3. – P. 814–818. doi: 10.1111/jace.14036
6. Reddy, D. H. K. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? [Text] / D. H. K. Reddy, Y.-S. Yun // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2016. – Vol. 315. – P. 90–111. doi: 10.1016/j.ccr.2016.01.012
7. Жураковский, Е. А. Электронные состояния в ферримгнетиках [Текст] / Е. А. Жураковский, П. П. Киричек. – К.: Наукова думка, 1985. – 280 с.
8. Sabri, K. Structural Rietveld refinement and vibrational study of $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ spinel ferrites [Text] / K. Sabri, A. Rais, K. Taibi, M. Moreau, B. Ouddane, A. Addou // *Physica B: Condensed Matter*. – 2016. – Vol. 501. – P. 38–44. doi: 10.1016/j.physb.2016.08.011
9. Zakaria, A. K. M. Cation distribution and crystallographic characterization of the spinel oxides $MgCr_xFe_{2-x}O_4$ by neutron diffraction [Text] / A. K. M. Zakaria, F. Nesa, M. A. Saeed Khan, T. K. Datta, S. Aktar, S. I. Liba et. al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 633. – P. 115–119. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.01.179

10. Nesa, F. Structural and Magnetic Properties of Cr³⁺ Doped Mg Ferrites [Text] / F. Nesa, A. K. M. Zakaria, M. A. S. Khan, S. M. Yunus, A. K. Das, S.-G. Eriksson et. al. // World Journal of Condensed Matter Physics. – 2012. – Vol. 2, Issue 1. – P. 27–35. doi: 10.4236/wjcmp.2012.21005
11. Durrani, S. K. Thermal, structural, and impedance analysis of nanocrystalline magnesium chromite spinel synthesized via hydrothermal process [Text] / S. K. Durrani, S. Naz, M. Nadeem, A. A. Khan // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – Vol. 116, Issue 1. – P. 309–320. doi: 10.1007/s10973-013-3531-3
12. Barbu, M. New synthesis method for M(II) chromites/silica nanocomposites by thermal decomposition of some precursors formed inside the silica gels [Text] / M. Barbu, M. Stefanescu, M. Stoia, G. Vlase, P. Barvinschi // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2012. – Vol. 108, Issue 3. – P. 1059–1066. doi: 10.1007/s10973-011-1933-7
13. Raghassudha, M. Electrical resistivity studies of Cr doped Mg nano-ferrites [Text] / M. Raghassudha, D. Ravinder, P. Veerasomaiah // Materials Discovery. – 2015. – Vol. 2. – P. 50–54. doi: 10.1016/j.md.2016.05.001
14. Kuśtrowski, P. Catalytic reduction of N₂O by ethylbenzene over novel hydrotalcite-derived Mg–Cr–Fe–O as an alternative route for simultaneous N₂O abatement and styrene production [Text] / P. Kuśtrowski, L. Chmielarz, A. Rafalska-Lasocha, B. Dudek, A. Pattek-Janczyk, R. Dziembaj // Catalysis Communications. – 2006. – Vol. 7, Issue 12. – P. 1047–1052. doi: 10.1016/j.catcom.2006.05.014
15. Osborne, M. D. Mössbauer study of Mg, Zn substituted Cr-spinel [Text] / M. D. Osborne, M. E. Fleet, G. M. Bancroft // Solid State Communications. – 1983. – Vol. 48, Issue 8. – P. 663–664. doi: 10.1016/0038-1098(83)90046-7
16. Klemme, S. Low-temperature heat capacity of magnesioferrite (MgFe₂O₄) [Text] / S. Klemme, M. Ahrens // Physics and Chemistry of Minerals. – 2005. – Vol. 32, Issue 5-6. – P. 374–378. doi: 10.1007/s00269-005-0003-8
17. Singh, M. R. The anomalous charge state of Fe in Mg(Fe,Cr)O₄: a Mossbauer study [Text] / M. R. Singh, S. C. Bhargava // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1992. – Vol. 4, Issue 39. – P. 7937–7946. doi: 10.1088/0953-8984/4/39/009
18. Gismelseed, A. M. Structural and magnetic studies of the Zn-substituted magnesium ferrite chromate [Text] / A. M. Gismelseed, K. A. Mohammed, A. D. Al-Rawas, A. A. Yousif, H. M. Widatallah, M. E. Elzain // Hyperfine Interactions. – 2014. – Vol. 226, Issue 1-3. – P. 57–63. doi: 10.1007/s10751-013-1003-6
19. Osborne, M. D. Fe²⁺-Fe³⁺ ordering in chromite and Cr-bearing spinels [Text] / M. D. Osborne, M. E. Fleet, G. Michael Bancroft // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1981. – Vol. 77, Issue 3. – P. 251–255. doi: 10.1007/bf00373539
20. Maksimochkin, V. I. Magnetic properties and structure of Fe_{2-x}Mg_xCrO₄ chromites [Text] / V. I. Maksimochkin, R. R. Gubaidullin, M. Ya. Gareeva // Moscow University Physics Bulletin. – 2013. – Vol. 68, Issue 3. – P. 241–248. doi: 10.3103/s0027134913030077
21. Kopayev, A. V. Structure Ordering in Mg-Zn Ferrite Nanopowders Obtained by the Method of Sol-Gel Autocombustion [Text] / A. V. Kopayev, V. V. Mokljak, I. M. Gasyuk, I. P. Yaremiy, V. V. Kozub // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 230. – P. 114–119. doi: 10.4028/www.scientific.net/ssp.230.114
22. Пуа, П. Соотношение между расстояниями анион-катион и параметрами решетки [Текст] / П. Пуа; ред. Ж. П. Сюше // Химия твердого тела. – М.: Металлургия, 1972. – С. 49–75.
23. Резницкий, Л. А. Энергии предпочтения катионов и образование твердых растворов шпинелей [Текст] / Л. А. Резницкий // Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20, № 11. – С. 1867–1869.
24. Ерастова, А. П. Определение катионного распределения и кислородного параметра в системе MgFe_{2-y}Cr_yO₄ [Текст] / А. П. Ерастова, Ю. Г. Саксонов // Ферриты и бесконтактные элементы. – Минск: Изд-во ак. наук БССР, 1963. – С. 163–175.
25. Шпинель, В. С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах [Текст] / В. С. Шпинель. – М.: Наука, 1969. – 408 с.
26. Гольданский, В. И. Химические применения мессбауэровской спектроскопии [Текст] / В. И. Гольданский. – М.: Мир, 1970. – 502 с.
27. Gilleo, M. A. Ferromagnetic insulators: garnets. Vol. 2. Chap. 1 [Text] / M. A. Gilleo // Handbook of Ferromagnetic Materials. – North-Holland, 1980. – P. 1–53. doi: 10.1016/s1574-9304(05)80102-6
28. Остафійчук, Б. К. Розупорядкування структури твердих розчинів літій-залізної та літій-алюмінієвої шпінелі [Текст] / Б. К. Остафійчук, І. М. Гасюк, В. В. Мокляк, Б. Я. Депутат, І. П. Яремій // Металлофізика і новітні технології. – 2010. – Т. 32, № 2. – С. 209–224.
29. Луцась, А. В. Особливості кристалохімічної структури шпінелідів системи Mg(Fe_xCr_{2-x})O₄, одержаних за гідроокисною та керамічною технологією [Текст] / А. В. Луцась, І. П. Яремій, М. П. Матківський // Восточно-Европейський журнал передових технологій. – 2015. – Т. 5, № 6 (77). – С. 57–63. doi: 10.15587/1729-4061.2015.51058