

КРИСТАЛОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ТИПУ ШПІНЕЛІ В СИСТЕМІ $MgO - Fe_2O_3 - Cr_2O_3$

Бітнєва А.В.

Інститут природничих наук Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника
urboss@if.energy.gov.ua

Ферит-хроміти магнію характеризуються високою активністю та низькими втратами енергії в прямому напрямку розповсюдження хвилі. Кристали системи мають структуру шпінелі і являють собою твердий розчин нормальної ($MgCr_2O_4$) і майже оберненої ($MgFe_2O_4$) шпінелей.

Для дослідження методом гідроокисного співосадження з хлоридів відповідних металів нами синтезовано стехіометричні ферит-хроміти магнію із загальною формулою $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, де $0 \leq x \leq 2$ та проведено їх рентгенофазовий аналіз.

Розподіл катіонів по підгратках, визначався шляхом мінімізації різниці між експериментальним та теоретично обчисленим за рівнянням Пуа по відомому хімічному складу та характеристичним відстаням аніон-катіон. Одержана нами шпінель займає проміжне місце між нормальною та оберненою. Міжатомні відстані змінюються протилежно: тетраедрична відстань зменшується, оскільки відбувається заміщення тетраедричного магнію залізом, а октаедрична – збільшується. Таким чином, параметр елементарної комірки головним чином залежить від октаедричної відстані. Аніонний параметр зменшується із збільшенням вмісту заліза в зразках. Ступінь оберненості ε при цьому зростає. Із збільшенням вмісту Mg^{2+} в тетраедрах, а Cr^{3+} в октаедрах, тетраедричні порожнини, збільшуються, а октаедричні – зменшуються, оскільки іонний радіус Mg^{2+} більший, ніж Fe^{3+} , а радіус Fe^{3+} більший, ніж Cr^{3+} .

Всі залежності характеристик феритів від вмісту заліза можна умовно розділити на три області: I – $x \leq 0,4$; II – $0,4 \leq x \leq 1,2$; III – $1,2 \leq x \leq 2$. Зміна характеристик феритів в області I пов'язана із зміною хімічного складу, причому розподіл катіонів по підгратках є нормальним. В області II, при збереженні загальної тенденції до росту сталої ґратки за рахунок зміни складу, зростання ступеня оберненості призводить до незначного зменшення параметра ґратки в порівнянні з нормальною шпінеллю. Більшість іонів магнію зосереджується в тетраедричних, а іонів заліза - в октаедричних вузлах. В області III відбувається майже в два рази швидший ріст ступеня оберненості, наслідком чого є зменшення сталої ґратки, і практично, компенсація її зростання за рахунок зміни складу.

Встановлено, що період ґратки одержаних методом гідроокисного співосадження шпінелідів системи $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$, $0 \leq x \leq 2$ складає 0,8332 – 0,8381 нм. Введення хрому призводить до перерозподілу іонів заліза та магнію в ґратці шпінелі, а саме, із збільшенням долі хрому структура шпінелі наближається до нормальної. Отже, заміщення в шпінельних фазах частини тривалентних іонів заліза на хром викликає нормалізацію структури феро-шпінелі.