

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ
В СИСТЕМЕ $\text{CuO}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

¹Шабельская Н.П., ¹Иванов В.В.,
²Резниченко Л.А., ²Шилкина Л.А.,
²Таланов М.В.

¹Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск;

²Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

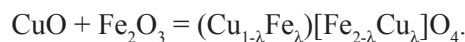
Известно, что в системе оксидов $\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в результате твердофазного синтеза образуется тетрагональная шпинель CuFe_2O_4 , структура которой описывается пространственной группой $I4_1/amd$ [1–3]. Данная структура обусловлена наличием катионов Cu^{2+} в октаэдрических позициях, приводящим к упорядоченному расположению тетрагонально удлинённых CuO_6 -октаэдров в ячейке. Элементарная ячейка шпинели включает четыре формульных единицы вещества. Величина параметров тетрагональной ячейки при температуре 298 К существенно зависит от характера распределения катионов Cu^{2+} и Fe^{3+} по тетраэдрическим (А) и октаэдрическим (В) узлам катионной подрешетки оксидной шпинели AB_2O_4 . Кристаллохимическая формула шпинели может быть описана как $(\text{Cu}_{1-\lambda}\text{Fe}_\lambda)[\text{Fe}_{2-\lambda}\text{Cu}_\lambda]\text{O}_4$, где λ – параметр обращенности шпинели, величина которого зависит от условий синтеза и равна приблизительно $0,75 \pm 0,05$; круглые и квадратные скобки объединяют тетраэдрически и октаэдрически координированные катионы соответственно.

В процессе формирования тетрагональной шпинели по реакции $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CuFe}_2\text{O}_4$ структурные характеристики ее изменяются, как правило, закономерно в соответствии с изменением характера распределения атомов в катионной подрешетке. Влияние на процесс формирования шпинели CuFe_2O_4 структурных особенностей исходных оксидов, используемых для синтеза, в частности, Fe_2O_3 (γ -модификация $Fd\bar{3}m$ -фазы со структурой дефектной шпинели или ромбоэдрической $R\bar{3}c$ -фазы со структурой корунда (α -модификация, гематит)), не исследовано. В связи с этим целью настоящей работы является изучение кристаллохимических особенностей и механизма формирования тетрагональной шпинели CuFe_2O_4 в системе $\text{CuO} - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Тетрагональную шпинель состава CuFe_2O_4 получали по керамической технологии с добавлением на стадии гомогенизации хлорида калия. Термообработку образцов проводили при температуре 900°C в течение 6,5, 13 и 20,5 ч. Рентгенографический анализ образцов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 (CoK_α -излучение, Fe-фильтр).

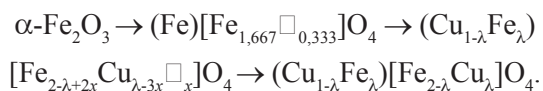
Установлен необычный характер поведения структурных параметров тетрагональной шпинели в процессе синтеза, проявляющийся в ходе изменений степени тетрагональности (c/a) ($1,055 \rightarrow 1,052 \rightarrow 1,053$) и объема формульной единицы шпинели ($0,07365 \rightarrow 0,07372 \rightarrow 0,07370 \text{ nm}^3$), которые были определены после каждой стадии синтеза. Данная особенность формирования структуры связана, по-видимому, с изменением характера перераспределения катионов по узлам катионной подрешетки тетрагональной шпинели.

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют об образовании на первой стадии синтеза дефектной шпинели, близкой по составу к кубической фазе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Этот факт позволяет предположить, что в распределении катионов по узлам решетки принимают участие и дефекты типа катионных вакансий □. Для установления характера распределения катионов и вакансий в катионной подрешетке тетрагональной шпинели использовали методику, описанную в [2]. С учетом распределения катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям синтез бездефектной тетрагональной шпинели протекает по следующей схеме:



Для синтезированной тетрагональной шпинели после первой стадии синтеза параметры $\lambda = 0,75$ и $x = 0,056$. После второй и третьей стадии синтеза параметры λ и x принимают значения $0,725 \pm 0,005$ и $0,027 \pm 0,006$, соответственно.

Отметим, что наличие в качестве примеси фаз α - и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образцах после первичной термообработки может означать, что тетрагональная шпинель с остаточной дефектностью является промежуточной в следующем ряду фаз:



Отметим также, что переход от частично дефектной тетрагональной шпинели (при $\lambda = 0,725$ и $x = 0,027$) к тетрагональной шпинели без дефектов (при $\lambda = 0,725$ и $x = 0$) сопровождается небольшими изменениями структурных характеристик. В связи с этим можно предположить и одновременное присутствие их в термообработанных при температуре 900°C образцах в виде гомогенной смеси.

Список литературы

1. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. – М.: Мир, 1976. – Т.1. – 353 с.
2. Таланов В.М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов (модель упругих катион-анионных связей). – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1986. – 158 с.
3. Haas C. Phase transitions in crystals with the spinel structure // J. Phys. Chem. Sol. – 1965. – Vol. 26, №8. – P. 1225-1232.