

УДК 548.4:539.261:543.427.3

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЛОКАЛЬНО НЕОДНОРОДНЫХ, УПРУГИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ В Mn–Zn ФЕРРИТАХ

© 2024 г. З. А. Самойленко^а, Н. Н. Ивахненко^{а, б, *}, Е. И. Пушенко^а,
М. Ю. Бадекин^{б, с, **}, В. Я. Сычева^а

^аДонецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, 283048 Россия

^бРоссийский государственный аграрный университет — МСХА им. К.А. Тимирязева, Москва, 127434 Россия

^сДонецкий государственный университет, Донецк, 283001 Россия

*e-mail: yulduz19.77@mail.ru

**e-mail: korund2002@list.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 22.03.2024 г.

Принята к публикации 22.03.2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, рентгеновской спектроскопии и теоретической физики исследованы закономерности изменения атомной, электронной и магнитной подсистем в ферритах переменного состава $Mn_xZn_yFe_zO_4$, связанные с образованием кластеров, различающихся составом катионов. Экспериментально обнаруживаемые кластеры, проявляющиеся на рентгенограммах в виде гало, характеризуются определенной суперпозицией состояний ионов, магнитный момент которых зависит не только от спина электрона, но также и от его орбитального момента и спина ядра. Обнаружен фазовый переход в мезоскопической кластерной структуре от марганецсодержащих кластеров, обусловленных взаимодействием трехвалентных ионов марганца с ионами кислорода, к кластерам с преобладанием двух- и трехвалентных ионов марганца с ионами кислорода. Обнаружено, что кластеризованная структура марганец-цинковых ферритов ответственна за появление магнитных свойств экстремального характера, максимум соответствует изменению доминирующего вида кластеров. Обнаружено, что при увеличении массовой плотности происходит переселенность энергетических состояний — уменьшение количества состояний низкоэнергетической электронной группы и увеличение высокоэнергетической в виде седловины поверхности Ферми. Установлено, что особенности конденсации основных и мягких мод комплексов (кластеров), содержащих ионы марганца и кислорода, приводят к изменениям физических параметров образцов.

Ключевые слова: феррит $Mn_xZn_yFe_zO_4$, атомная структура, мезоскопическая неоднородность, электронная структура, ферромагнетизм, “струнная” теоретическая модель, электромагнитные свойства, кластеры, зарядовая плотность, фазовый переход.

DOI: 10.31857/S1028096024080072, **EDN:** ELMLID

ВВЕДЕНИЕ

В современном окружающем мире очень важным становится вопрос совершенствования цифровых технологий. Для этого создают и исследуют новые материалы с функциональными физическими свойствами — электрическими, магнитными, химическими [1–5]. Актуальными материалами являются многокомпонентные твердые растворы, например, ферриты. Повышенный интерес к ним связан с многообразием кристаллических структур (шпинельная, магнето-

плюмбитовая, гранатовая), неэквивалентностью кристаллохимических состояний ионов, различных обменных взаимодействий и разнообразием свойств. Широко распространены и изучены ферриты со структурой шпинели.

Магнитные свойства марганец-цинковых ферритов (Mn–Zn) определяются не только элементарным составом, но и структурой с участием двух- и трехмерных дефектов. Уменьшение размера зерна до размера одного домена полезно для уменьшения ряда характеристик, работа-

ющих на высоких частотах. Процесс спекания при низких температурах является эффективным методом получения мелкозернистых ферритов. Целый ряд соавторов [6–8] исследовал процесс спекания Mn–Zn ферритов при низких температурах. Образцы с размером зерна 0.6 и 1.7 мкм были получены в результате спекания при 960°C и 1100°C соответственно. Однако уплотнение мелких зерен очень затруднительно. Один из полезных способов решения этой проблемы — использование жидкофазных добавок для спекания, которые индуцируют компактирование в условиях относительно низких температур спекания. В некоторых работах сообщали о применении добавок в Mn–Zn ферритах для ускорения спекания в жидкой фазе [9, 10]. Таким образом, добавление спекающей добавки является эффективным методом получения плотных ферритов. Именно такие ферриты обладают высокой проницаемостью, низкими потерями мощности и высокой рабочей температурой [11, 12]. Также авторы [13–16] отмечают положительное влияние легирующих добавок для ряда электромагнитных параметров.

Именно исследование взаимосвязи атомной и электронной структур является решением сложной проблемы для прогнозирования и улучшения физических свойств веществ [17–20].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые Mn–Zn ферриты получены в технологическом процессе [21] бестигельной зонной плавки с бесконтактным нагревом материала сфокусированным зеркальной системой мощным потоком света дуговой ксеноновой лампы. Ферриты существенно различались концентраций химических элементов, сочетания которых формируют катионную подрешетку типа шпинели. В исследованной системе образцов одновременно присутствуют вакансии в катионной и анионной подрешетках, что способствует образованию сложных дефектов мезоскопического порядка (кластеров) [22], чему и посвящена настоящая работа (табл. 1).

Статистические искажения атомного порядка, накапливающиеся в структуре, проявляются в изменении параметра кубической решетки различных образцов ферритов. Изменение периода кристаллической решетки ферритов — один из критериев изменения их состава и состояния. Период решетки необходим для определения плотности, вычисленной на основе объема и массы элементарной ячейки:

$$\rho = \frac{n\mu}{N_A V^3},$$

где $n = 8$ для феррошпинелей, μ — молярная масса формульной единицы, N_A — число Авогадро, V — объем элементарной ячейки. Для кубических кристаллов $V = a^3$. Относительная погрешность определения плотности твердых фаз составляет $\pm 0.05\%$.

В исследуемых материалах плотность служила параметром, характеризующим высокодефектное состояние структуры, а именно катионные и анионные вакансии, разновалентные ионы в “октаэдрических” и “тетраэдрических” позициях, сложные дефекты кластерного типа. Параметр плотности — индикатор изменения структурного типа, учитывает массу ионов. Следовательно, плотность — параметр синтеза образцов.

Одной из основных особенностей Mn–Zn ферритов является наличие катионов нескольких типов с разной валентностью ($\text{Mn}_A^{2+}, \text{Mn}_B^{3+}, \text{Fe}_{A,B}^{3+}, \text{Fe}_B^{2+}$), которые заселяют различные тетраэдрические и октаэдрические позиции [23]. В исследуемых ферритах дефектность структуры проявляется в неравномерном распределении ионов железа и марганца в решетке [24]. Присутствие ионов марганца и железа с переменной валентностью искажает решетку и содействует формированию кластеров мезоскопического размера в шпинельной структуре феррита. Ионы цинка характеризуются устойчивым зарядовым состоянием, и их влияние связано с отличным от других ионов в шпинели размером.

Химический состав образцов анализировали химики в лаборатории института ДонФТИ им. А.А. Галкина. Для анализа атомной структуры дальнего и мезоскопического порядков были получены и проанализированы дифракционные картины Mn–Zn ферритов (CrK_α -излучение) аналогично методике, примененной в [25]. Подобно [26] были получены рентгеновские эмиссионные спектры $\text{MnK}_{\beta,\beta'}$ в ферритах $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$. В качестве реперной линии для определения энергетического положения $\text{MnK}_{\beta,\beta'}$ использовали линию $\text{FeK}_{\beta 1}$ на спектрограммах порошка оксида железа, нанесенного на поверхность исследуемого феррита. На спектрограммах одновременно фиксировали линии $\text{MnK}_{\beta 1}$ и $\text{FeK}_{\beta 1}$.

Рентгеновские эмиссионные спектры были получены с помощью облучения тонкого (не более 500 Å) поверхностного слоя образца электронным пучком (напряжение не более 10 кВ), что не вызывало его нагрев и позволяло получать информацию об изменении электронной структуры марганца. Спектр регистрировали на рентге-

Таблица 1. Свойства ферритов $Mn_xZn_yFe_zO_4$

Образец	Химический состав ферритов	Рентгеновская плотность ρ , г/см ³	a , Å	a_{444} , Å
№ 1	$0.50Fe_2O_3 + 0.30MnO + 0.20ZnO$	5.03	8.460	8.50
№ 2	$0.54Fe_2O_3 + 0.29MnO + 0.17ZnO$	5.06	8.462	8.44
№ 3	$0.60Fe_2O_3 + 0.14MnO + 0.26ZnO$	5.10	8.438	8.48
№ 4	$0.59Fe_2O_3 + 0.24MnO + 0.17ZnO$	5.13	8.476	8.54
№ 5	$0.46Fe_2O_3 + 0.30MnO + 0.24ZnO$	5.14	8.464	8.50

новской пленке в длинноволновом рентгеновском спектрографе ДРС-2. В качестве отражающего кристалла использовали кварц с постоянной решетки $d = 4.2457$ Å и отражающими плоскостями $(10\bar{1}0)$. Физические свойства, в том числе электромагнитные параметры, были определены по общепринятым методикам [27, 28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рентгеновским данным (рис. 1) все образцы были однофазными и содержали фазу шпинели с изменяющимся содержанием кислорода и параметром решетки (табл. 1), найденным по отдельным межплоскостным расстояниям (hkl) с использованием формулы для кубической структуры. Изменения состава, параметра решетки и рентгеновской плотности Mn–Zn феррошпинелей (табл. 1) свидетельствуют о мезоскопическом, т.е. кластерном характере дефектности структуры.

Проведенные исследования Mn–Zn ферритов показывают концентрационные структурные неоднородности [29] в шпинельной решетке, возникающие в результате искажений матричной структуры в виде полей упругих деформаций. Искращения в семействе высокоиндексных плоскостей, проявляющиеся в расщеплении дифракционных отражений (рис. 1), сопровождаются формированием кластеров мезоскопического размера с преобладанием ионов марганца или железа. Кластеры визуализируются в виде диффузных максимумов во всем угловом интервале дифракционной картины. Кластеры в твердых растворах ферритов исследованы в более ранних работах [30].

Обнаружен фазовый переход в мезоскопической кластерной структуре (образец № 3) от марганецсодержащих кластеров, обусловленных взаимодействием трехвалентных ионов марганца с ионами кислорода, к кластерам с преобладанием двух- и трехвалентных ионов марганца с ионами

кислорода. В случае образцов № 1 и № 5 кластеры с содержанием ионов железа не выявлены (табл. 2). Для образцов № 2 и № 4 характерно присутствие кластеров всех видов: α - Fe_2O_3 , γ - Mn_2O_3 , и γ - Mn_3O_4 , что проявилось на дифракционных картинах в виде диффузных максимумов в интервалах углов 49° – 60° и 60° – 71° (рис. 1).

Фазы γ - Mn_2O_3 и γ - Mn_3O_4 характеризуются тетрагональной и ромбической решетками, а α - Fe_2O_3 — ромбоэдрической, что является реакцией матричной структуры, испытывающей искажения тетрагонального ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), ромбического ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) и ромбоэдрического ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) типов. Измеряя ширину диффузных максимумов для исследуемых образцов, углы по методике [31] (длина волны λ CrK_α -излучения), оценили линейный размер кластеров по формуле:

$$m = \frac{\lambda}{4\pi\eta} k,$$

$$\eta = \left(\frac{B}{D} - 0.0046\theta \right) (0.004 + 0.084 \cos\theta) \frac{1}{19},$$

где параметр η — безразмерный коэффициент, связывающий размеры кластеров с шириной диффузного максимума при учете геометрических параметров регистрируемой рентгеновской камеры, B — ширина диффузного максимума, D — диаметр фокусного пятна на образце, k — коэффициент анизотропии формы кластеров, для энергетически более выгодных плоских кластеров согласно [32] $k = 3$ (табл. 3).

Таким образом, в Mn–Zn ферритах кластеры различаются не только размерами, но и фазовой принадлежностью. На всех дифракционных картинах (рис. 1) показаны отражения, принадлежащие кластерам, представляющим собой мезоскопические группировки атомов в матричной структуре феррошпинели с дальним порядком. В исследуемых материалах кластеры представ-

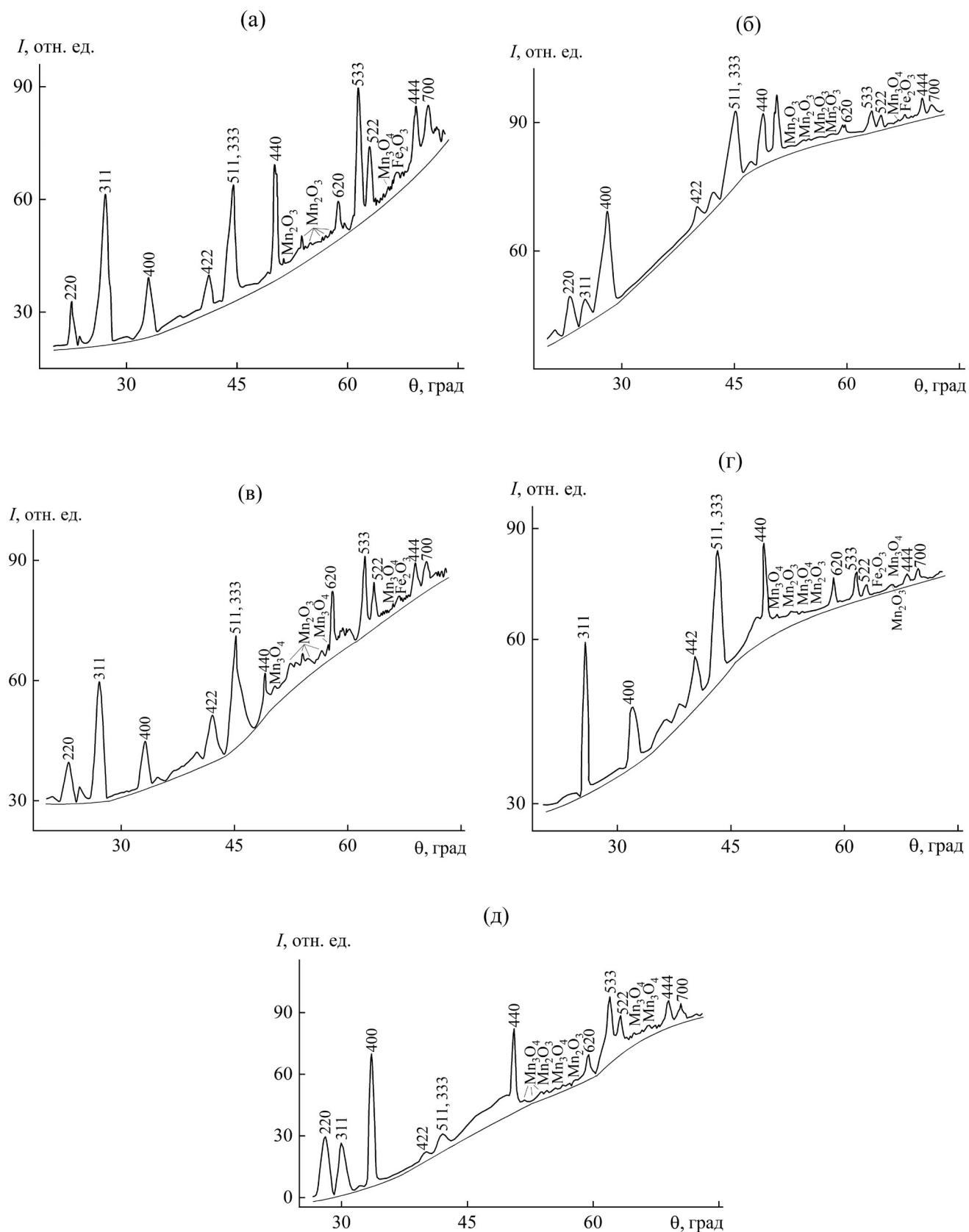


Рис. 1. Дифракционные картины образцов ферритов $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$: № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в), № 4 (г); № 5 (д).

Таблица 2. Интенсивности диффузного рассеяния на кластерах в ферритах $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$

Образец	$I(\text{Mn}_2\text{O}_3)$, отн. ед.	$I(\text{Mn}_3\text{O}_4)$, отн. ед.	$I(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, отн. ед.
№ 1	650	250	—
№ 2	700	100	320
№ 3	800	200	30
№ 4	350	500	350
№ 5	540	1100	—

Таблица 3. Размеры аморфных и аморфно-кристаллических кластеров в ферритах $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$

Образец	m_a , Å	m_c , Å
№ 1	60	650
№ 2	140	380
№ 3	230	1150
№ 4	200	650
№ 5	40	520

ляют собой крупномасштабные флуктуации химического и атомного порядка в матричной структуре феррошпинели с дальним порядком.

С целью качественного и количественного анализа состава кластеров использовали модель, основанную на понятиях о конденсации локальных мягких оптических и акустических фононных мод [33, 34]. Мягкие колебательные моды представляют собой нормальные колебания квазиодномерной цепочки, которые через промежуточный ион ${}_d\text{Mn}$ связываются с другими цепочками (основными модами). В зависимости от температуры наблюдается конденсация мод с проявлением макроскопически заполненного основного состояния, т.е. можно говорить об образовании “струны”.

Магнитные комплексы ${}_2\text{O}^- - {}_4\text{Mn}^+$ определяются вектором состояния $|F; m\rangle$. В данном случае F — квантовое число полного углового момента магнитных ионов, $m = (3\cos^2\Theta - 1)$ — параметр направленности валентных связей с учетом локальной тригональной симметрии, Θ — угол между осью OZ и локальной осью симметрии. Зарядовые и магнитные состояния ионов в квазидвумерных цепочках основной и мягкой мод соответствуют обозначениям, принятым в [33, 34]. В качестве ${}_d\text{Mn}$ могут быть ионы ${}_4\text{Mn}^+(5/2)$, ${}_3\text{Mn}^{2+}(3)$, ${}_3\text{Mn}^{2+}(2)$, ${}_2\text{Mn}^{3+}(7/2)$, ${}_2\text{Mn}^{3+}(3/2)$, ${}_2\text{Mn}^{3+}(5/2)$, где в круглых скобках указаны квантовые числа полного углового момента ионов. Эти ионы выполняют промежуточную роль при косвенном анизотропном обмене. Стабилизация квазиодномерной структу-

ры кластеров осуществляется за счет конденсации мягких колебательных мод цепочек.

На рис. 2 представлена тонкая структура эмиссионных рентгеновских спектральных линий MnK_{β} для ферритов, различающихся концентрационным соотношением электронной плотности при разложении β_1 -линии для теоретически полученных значений энергии $E_1, \dots, E_6$. Анализ тонкой структуры мультиплета $\text{MnK}_{\beta 1}$ позволил проследить особенности перераспределения электронов валентной полосы марганца в $\text{Mn}-\text{Zn}$ феррите в зависимости от его содержания и сравнить со спектром железа.

В рентгеновских спектрах $\text{MnK}_{\beta\beta'}$ интегрируется влияние соседних ионов на ион марганца во всех позициях структуры, т.е. когда нет искажений, когда искажения лишь в первой координатной сфере и при наличии дефектов мезоскопических размеров. Эта особенность спектров $\text{MnK}_{\beta\beta'}$ позволяет проследить перераспределение $3p$ - и $3d$ -электронов марганца. Линия β' отражает локализованные состояния при взаимодействиях $p-d$, а линия β_1 — состояния при взаимодействиях $d-d$. Между электронными группами p - и d -состояний преобладают силы кулоновского характера. Их ослабление способствует пространственной локализации группы p -электронов, что в спектре выражается обособлением мультиплета β' от β_1 . Усиление же кулоновского взаимодействия $p-d$ -электронов проявляется в сближении максимумов β' и β_1 и характеризует усиление меж-

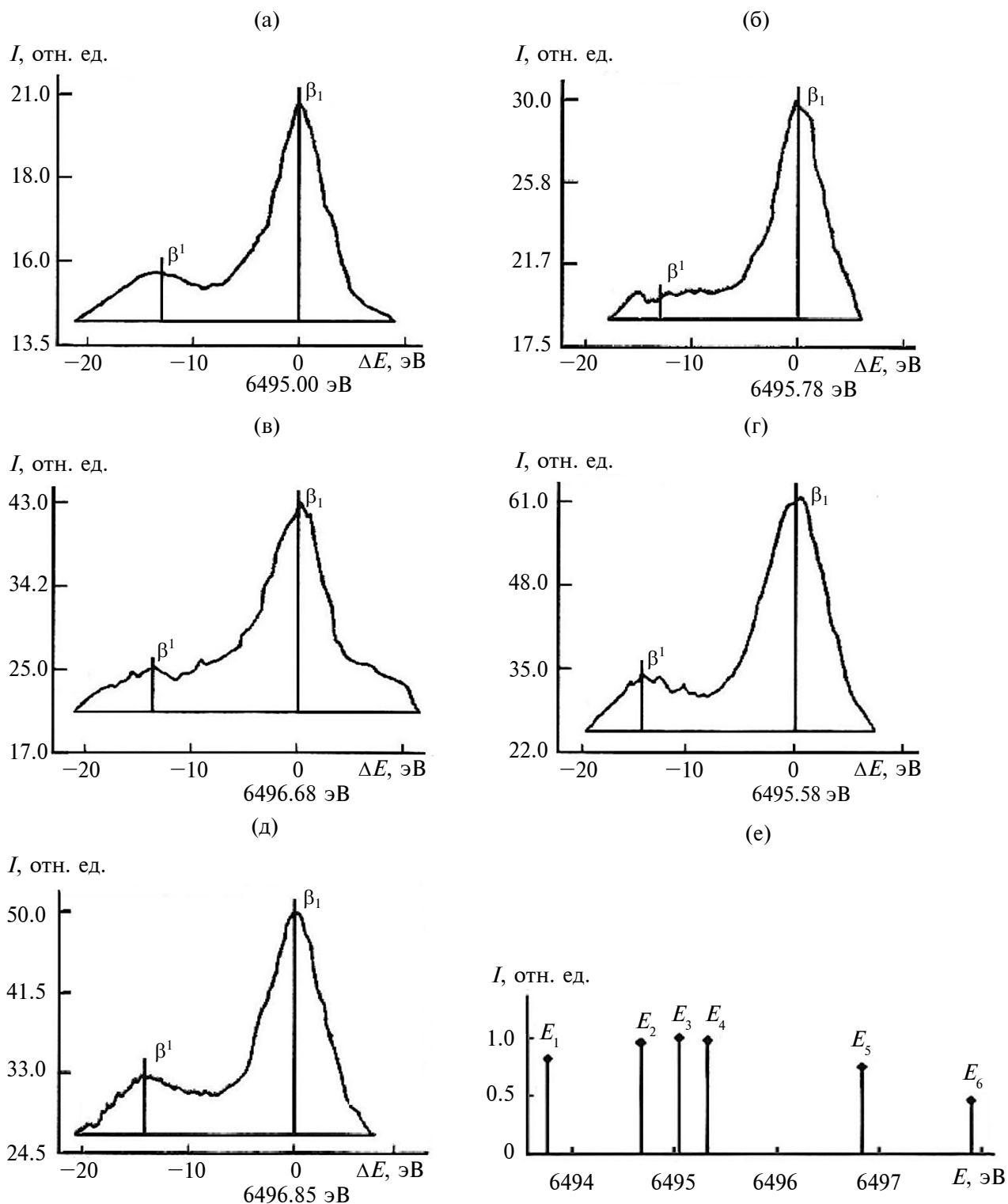


Рис. 2. Зависимости интенсивностей I линий $\text{MnK}\beta_1$ от $\Delta E = E_{ij} - E_{0\tau}$ для образцов ферритов $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}_4$: № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в); № 4 (г); № 5 (д). На оси абсцисс ноль соответствует началу отсчета энергии от $E_{0\tau}$, где $E_{0\tau}$ — энергетическое положение центра тяжести линии β_1 . Штрихграмма значений энергии $\text{MnK}\beta_1$ -спектра образца № 1 (е).

атомного взаимодействия марганца с другими элементами.

Из рис. 2 видно, что при переходе от образца № 1 к № 5 происходит перезаселение подзон, о чем свидетельствует инверсное изменение интенсивности в области максимума K_{β_1} . Размытость пика β_1 в случае образца № 2 связана с неустойчивой электронной подсистемой. Для образцов № 3 и № 4 характерна максимальная заселенность, соответствующая пику K_{β_1} , причем в случае образца № 3 имеет место локализация заселенностей, проявляющаяся в расщеплении β_1 на склонах (рис. 2). Правильные формы линии β_1 в случае образцов № 1 и № 5 свидетельствуют об обменном взаимодействии при квантовых переходах. Происходит перезаселение низкоэнергетических электронных уровней и высокоэнергетических.

Подходы, основанные на электронной плотности, позволяют выявить некоторые особенности строения твердых тел, обусловленные такого рода взаимодействиями, в частности, существование термодинамически равновесных гетерогенных структур в металлических системах с крупномасштабными неоднородностями локального порядка. К ним относятся упорядоченные сплавы с большими периодами, кристаллы, в которых возникают волны зарядовой плотности, неупорядоченные сплавы [35]. Таким образом, сложная дефектность атомного порядка, состоящая в сосуществовании дальнего, ближнего и мезоскопического порядков в кристаллической структуре ферритов $Mn_xZn_yFe_zO_4$, сопровождается неравномерным распределением плотности валентных электронов марганца.

Рассмотрим зависимость эффективной зарядовой плотности и истинной от дискретных значений энергии. Эффективная зарядовая плотность описывается уравнением $\rho_z = 1.76E + 6492$, а истинная — $\rho_z = C_1 + 2C_2 + 3C_3$, где C_1 , C_2 и C_3 — весовые коэффициенты, показывающие количественное содержание соответствующих ионов марганца ${}_4Mn^+$, ${}_2Mn^{3+}$, ${}_3Mn^{2+}$. Отличие эффективной зарядовой плотности от истинной связано с различными квантовыми состояниями диамагнитного иона ${}_dMn$, на внутренних оболочках которого есть дипольный момент электрической природы, ион находится в двух состояниях — 2^+ и 3^+ . То есть зарядовое состояние сохраняется, а изменяется дипольный момент ионов Mn, и происходит плавный поворот и рост эффективной зарядовой плотности от E_1 до E_4 . Аналогично рост эффективной зарядовой плотности в интервале E_4 – E_6 также объясняется дипольным моментом на ионах Mn с различными квантовыми состояниями: $p = qr$ — дипольный

момент, где r задает орбиту дипольного момента, меняет его величину. Квантовые состояния задают радиус орбиты, т.е. изменение дипольного момента изменяет радиус орбиты. Таким образом, имеем дипольный момент трех видов.

Электронная конфигурация иона ${}_4Mn^+ 3d^4 4s^2$. Возникновение иона ${}_4Mn^+$ связано с переходом двух $3d$ -электронов с d -оболочки на $4s$ -оболочку первоначального иона ${}_1Mn^{2+}$ с электронной оболочкой $3d^5$. Образующиеся пустые d -состояния можно описывать в терминах d -дырок. Эффективный квадрупольный момент электрической природы создают $4s^2$ -электроны с противоположно направленными спинами, находящиеся на одном уровне, и две дырки на $3d$ -уровне с противоположно направленными спинами. Они могут также создавать два связанных дипольных момента, если $4s^2$ -электронная пара локализована на ионе. Если пара делокализована, то будет квадрупольный момент, который приводит к реализации механизма косвенного обменного взаимодействия между магнитными ионами ${}_4Mn^0$ и комплексами $({}_2O^- - {}_4Mn^+)$.

Электронная конфигурация иона ${}_3Mn^{2+} 3d^4 4s^-$. Его появление можно рассматривать как результат перехода одного $3d$ -электрона с d -оболочки на $4s^-$ -оболочку первоначального иона ${}_1Mn^{2+}$ с электронной оболочкой $3d^5$, $4s^-$ -электрон и d -дырка связываются в электронно-дырочную пару (s^-d -типа) с образованием дипольного момента электрической природы. Спиновый момент создан $4s^-$ -электроном, спин которого направлен противоположно полному моменту $3d$ -оболочки. Для этого иона дипольный момент равен нулю. Электронная конфигурация иона ${}_2Mn^{3+} 3d^4 4s$. Спиновый момент создает $4s$ -электрон, спин которого сонаправлен с полным моментом $3d$ -оболочки.

Таким образом, зависимость эффективной и истинной зарядовой плотности от дискретных значений энергии отражает истинный и приближенный переход от дипольного момента ${}_3Mn^{2+}$. Дипольная неустойчивость проявляется в виде симметрии системы и в результате того, что системы с собственными дипольными моментами могут иметь две равновесные конфигурации, различающиеся направлениями моментов, переходы между которыми меняют свойства. В случае исследуемых образцов при минимальной энергии $E = E_1$ преобладает дипольный момент ${}_4Mn^+$, при повышении энергии $E = E_4$ добавляется суперпозиция ${}_3Mn^{2+}$ и ${}_2Mn^{3+}$ и уменьшается ${}_4Mn^+$. При энергии $E = 6495.20$ эВ присутствует в основном ${}_3Mn^{2+}$. При энергии $E_6 = 6497.30$ эВ домини-

рует ${}_2\text{Mn}^{3+}$.

На рис. 3 показана схема поведения мягких мод ветвей в рамках струнной модели. Согласно модели, энергетическая щель между активными валентной зоной и зоной проводимости, параметры порядка для мягких оптических (2Δ) и акустических ($2\Delta_q$) мод валентных связей определяются выражениями:

$$E_d = 2\pi n_{F1} m_1, 2\Delta = n_{F2} b_0 m_2,$$

$$2\Delta_q = n_{F2} b_0 m_3, i = 1, 2, 3,$$

$$M_i = 3\cos^2\theta_i - 1, b_0 = b_1 \gamma_n / 2\pi,$$

$$b_1 = 117.68308 \text{ Кэ·мэВ/МГц},$$

где n_{Fi} — число магнетонов Бора μ_B магнитного иона, m_i — параметр направленности валентных связей, записанный с учетом локальной тригональной симметрии, γ_n — ядерное гиромагнитное отношение промежуточного диамагнитного иона, участвующего в косвенном обмене. Получены четыре квазиоптические $\epsilon_1, \epsilon_3, \epsilon_5, \epsilon_7$ и четыре квазиакустические $-\epsilon_6, -\epsilon_8, \epsilon_2, \epsilon_4$ ветви выше уровня Ферми:

$$2\epsilon_1 = \epsilon_{q1} + \epsilon_{01}, 2\epsilon_3 = \epsilon_{q2} + \epsilon_{02},$$

$$2\epsilon_5 = \epsilon_{q3} + \epsilon_{01}, 2\epsilon_7 = \epsilon_{q4} + \epsilon_{02},$$

$$-2\epsilon_6 = -\epsilon_{q3} + \epsilon_{01}, -2\epsilon_8 = -\epsilon_{q4} + \epsilon_{02},$$

$$2\epsilon_2 = -\epsilon_{q1} - \epsilon_{01}, 2\epsilon_4 = \epsilon_{q2} - \epsilon_{02},$$

где введены следующие обозначения ($b_q = 0.30907377$):

$$\epsilon_{01}^2 = E_0^2 + \Delta^2, \epsilon_{02}^2 = E_0^2 - \Delta^2,$$

$$\epsilon_{q1}^2 = \epsilon_{01}^2 + \Delta_{q1}^2, \epsilon_{q2}^2 = \epsilon_{02}^2 + \Delta_{q2}^2,$$

$$\epsilon_{q3}^2 = \epsilon_{01}^2 - \Delta_{q1}^2, \epsilon_{q4}^2 = \epsilon_{02}^2 - \Delta_{q2}^2,$$

$$\Delta_{q1} = b_1 \epsilon_{01}, \Delta_{q2} = b_q \epsilon_{02}.$$

Ниже уровня Ферми спектр имеет симметричную описанной модели структуру ветвей. Его характерная особенность — появление восьми квазиоптических ветвей вблизи уровня Ферми как результат конденсации мягких квазиакустических мод с параметрами порядка Δ_{q1}, Δ_{q2} . Появление ветвей $-\epsilon_6, -\epsilon_8, \epsilon_2, \epsilon_4$ связано с эффектом поднятия (опускания) уровней валентной зоны (зоны проводимости) ниже (выше) уровня Ферми. Ветви ϵ_2, ϵ_4 ($-\epsilon_6, -\epsilon_8$) образованы уровнями зоны проводимости (валентной зоны). С одной стороны, возникает ситуация типа фазового перехода диэлектрик—металл, когда уровни валентной зоны становятся выше уровней зоны проводимости. С другой стороны, при $\Delta = 0$ (для кристаллографических направлений типа $[111]$ с $m_2 = 0$ либо для ионов в состоянии с $n_{F2} = 0$) имеет место попарное вырождение энергии $-\epsilon_6 = -\epsilon_8, \epsilon_2 = \epsilon_4$. Конденсация мягкой квазиоптической моды с $\Delta \neq 0$ приводит к снятию указанного вырождения. С увеличением Δ внешние ветви $-\epsilon_6, \epsilon_4$ квартета расталкиваются, а внутренние ветви $-\epsilon_8, \epsilon_2$ сближаются и затем при некотором критическом значении Δ пересекаются (что указывает на возможную смену регулярного режима на стохастический в поведении физических параметров, связанных с данным спектром).

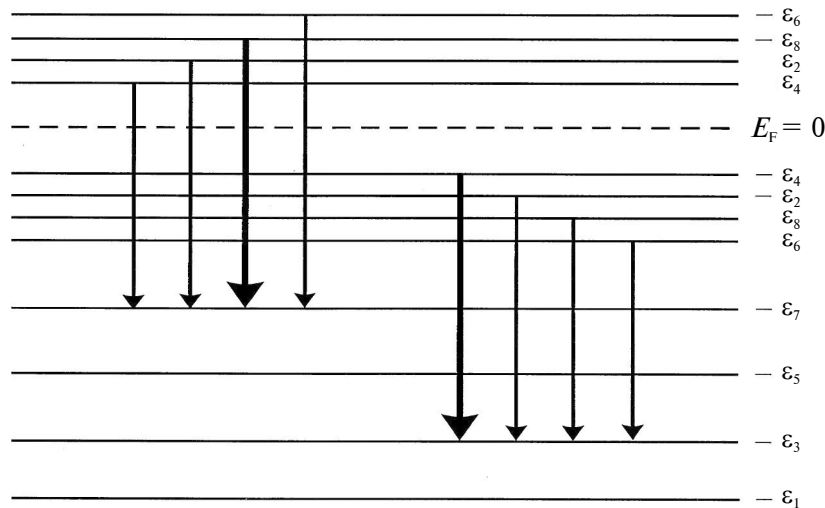


Рис. 3. Схема механизма рассеяния рентгеновских лучей.

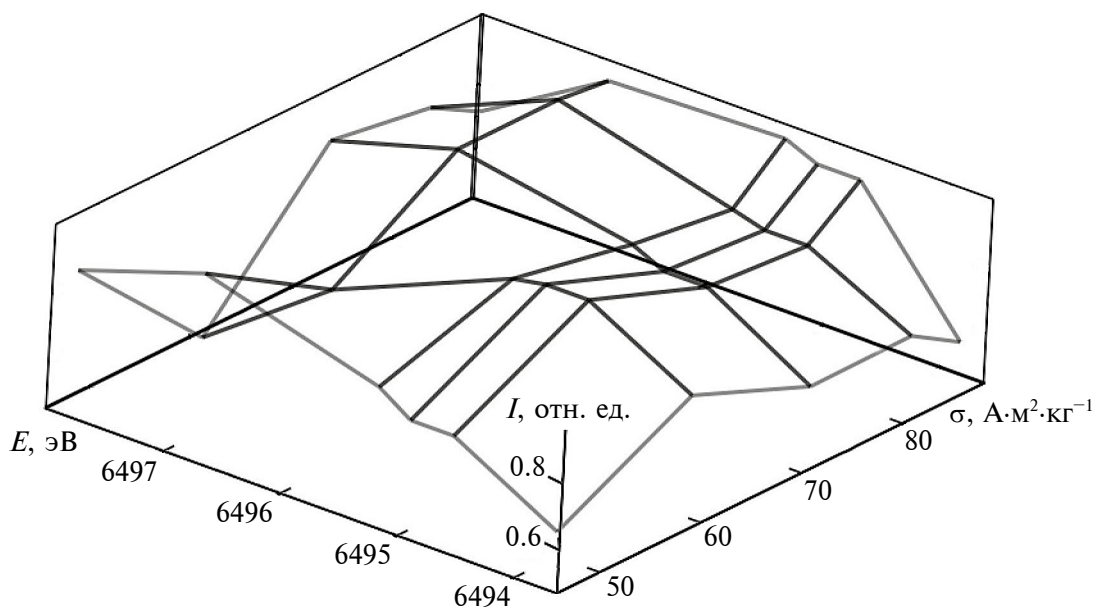


Рис. 4. Аномальное поведение интенсивности эмиссионных спектров $MnK_{\beta 1}$ в зависимости от энергии электронных состояний и удельной намагниченности насыщения σ Mn–Zn ферритов.

На рис. 4 показано поверхностное распределение интенсивности линии $MnK_{\beta 1}$ от удельной намагниченности насыщения и энергии квантовых уровней. Форма поверхности напоминает модель

“седла” $\left[70 < \sigma < 80 \frac{A \cdot m^2}{kg} \right] \cup [6495 < E < 6497 \text{ эВ}]$,

что характеризует изменение перезаселенности энергетических состояний подзон в соответствии с квантовыми переходами $K_{\beta 1}$ для дискретных значений энергии $E_1, \dots, E_6$.

Наблюдающийся переход связан с уменьшением интенсивности в низкоэнергетической группе спектра и с ее усилением в высокоэнергетической группе. Это подтверждает инверсию, что соответствует области энергии Ферми, которая в данном случае граничная $E_3 = 6495.05$ и $E_4 = 6495.32$ эВ (рис. 2, 4). Седловина поверхности связана с обособленной заселенностью энергетических уровней и отдаленностью их друг от друга, что проявляется в виде холма и впадины. Неровности поверхности зависят от типа промежуточного иона dMn , преобладающего в образце. Например, за глубину потенциальной ямы ответственно расположение иона ${}_2Mn^{3+}(2)$ при $E_3 = 6495.05$ эВ в матричной кристаллической решетке феррита, а за гребень — ${}_2Mn^{3+}(3/2)$ при $E_5 = 6496.83$ эВ (рис. 2, 4). Из-за различного расположения промежуточных ионов возникает инверсная заселенность энергетических уровней, что приводит к изменению зарядово-магнитного взаимодействия

ферритов, сопровождающемуся переориентацией магнитных диполей ионов Mn и фазовым переходом диамагнетик–ферромагнетик с появлением ферромагнетизма типа Дзялошинского–Мория.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружена корреляция электронных и магнитных состояний ферритов в твердом растворе $Mn_xZn_yFe_zO_4$. При взаимодействии локально-неоднородных упругих, электростатических и магнитных полей феррит Mn–Zn стремится к самоорганизации с минимизацией электронной плотности. Экстремальное состояние соответствует критическим параметрам при фазовых переходах диамагнетик–ферромагнетик.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mansour S.F., Abdo M.A., El-Dek S.I. // J. Magn. Mater. 2017. V. 422. P. 105.
<http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.049>
2. Mansour S.F., Hemeda O.M., Abdo M.A., Nada W.A. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1152. P. 207.
<http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.089>
3. Ji H.N., Lan Z.W., Xu Z.Y., Zhang H.W., Yu J.X., Li M.Q. // IEEE Trans. App. Supercond. 2014. V. 24.

- № 5. P. 1.
<http://doi.org/10.1109/TASC.2014.2340449>
4. Zhu N., Ji H., Shen C., Wu J., Niu J., Yang J., Farooq M.U., Li H., Niu X. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2019. V. 29. № 2. P. 1.
<http://doi.org/10.1109/TASC.2018.2882416>
5. Marracci M., Tellini B. // IEEE Trans. Magn. 2013. V. 49. № 6. P. 2865.
<http://doi.org/10.1109/TMAG.2012.2219877>
6. Ying Y., Xiong X., Wang N., Zheng J., Yu J., Li W., Qiao L., Cai W., Li J., Huang H., Che S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 12. P. 5924.
<http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.013>
7. Ying Y., Hu L., Li Z., Zheng J., Yu J., Li W., Qiao L., Cai W., Li J., Bao D., Che S. // Process. Mater. (Basel). 2023. V. 16. № 9. P. 3454.
<http://doi.org/10.3390/ma16093454>
8. Szczygieł I., Winiarska K., Sobianowska-Turek A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 134. P. 51. <http://doi.org/10.1007/s10973-018-7417-2>
9. Kaneva I.I., Kostishin V.G., Andreev V.G., Nikolaev A.N., Volkova E.I. // Modern Electron. Mater. 2015. V. 1. № 3. P. 76.
<http://doi.org/10.1016/j.moem.2015.11.003>
10. Jogi J.K., Singhal S.K., Joshi S.K., Jangir R. // Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Applications of Nanostructured Ferrites, Woodhead Publishing, 2023. P. 353.
<http://doi.org/10.1016/B978-0-443-18874-9.00009-6>
11. Praveena K., Chen H., Liu H., Sadhana K., Murthy S.R. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 420. P. 129.
<http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.011>
12. Hussain A., Bai G., Huo H., Yi S., Wang X., Fan X., Yan M. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 9. P. 12544.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.193>
13. Kogias G., Zaspalis V.T. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 6. P. 7639.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.176>
14. Sun B., Chen F., Yang W., Shen H., Xie D. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 349. P. 180.
<http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.09.006>
15. Wang S.F., Hsu Y.F., Chen C.H. // J. Electroceram. 2014. V. 33. P. 172.
<http://doi.org/10.1007/s10832-014-9943-z>
16. Wei Z., Zheng P., Zheng L., Shao L., Hu J., Zhou J., Qin H. // J. Mater. Sci.: Mater Electron. 2016. V. 27. P. 6048.
<http://doi.org/10.1007/s10854-016-4529-y>
17. Zhong Y.U., Zhongwen L., Shengming C., Yueming S., Ke S. // Rare Metals. 2006. V. 25. № 6. P. 584.
[http://doi.org/10.1016/S1001-0521\(07\)60150-8](http://doi.org/10.1016/S1001-0521(07)60150-8)
18. Zapata A., Herrera G. // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 7. P. 7853.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.046>
19. Hajalilou A., Mazlan S.A. // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. P. 680.
<http://doi.org/10.1007/s00339-016-0217-2>
20. Hajalilou A., Hashim M., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Mohamed kamari H., Sarami N. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 4. P. 5881.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.032>
21. Шемяков А.А., Котельникова А.М., Пащенко В.П. // Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 7. С. 402.
22. Элиашберг Г.М. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Мир, 1990. 505 с.
23. Пащенко В.П., Нестеров А.М., Дригибко Я.Г., Потапов Г.А. // Порошковая металлургия. 1994. Т. 373. № 5-6. С. 89.
24. Пащенко В.П., Даровских Е.Г., Потапов Г.А., Абрамов В.С., Топчиенк О.Б., Хапалюк Е.А. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 4. С. 547.
25. Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пащенко В.П., Конаев О.В., Остафийчук Б.К., Гастюк И.М. // Журнал технической физики. 2002. Т. 72. Вып. 3. С. 83.
26. Самойленко З.А., Абрамов В.С., Ивахненко Н.Н. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 10. С. 1846.
27. Варшавский М.Т., Пащенко В.П., Мень А.Н. // Неорган. материалы. 1999. Т. 26. № 7. С. 405.
28. Смит Я., Вейн Х. Ферриты: физические свойства и практические применения. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 504 с.
29. Архаров В.И., Самойленко З.А., Пащенко В.П. // Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 10. С. 2184.
30. Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пушенко Е.И., Пашинская Е.Г., Варюхин В.Н. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 2. С. 217.
31. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: Изд-во тех.-теор. лит., 1952. 588 с.
32. Кривоглаз М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах Киев: Наукова думка, 1984. 288 с.
33. Abramov V.S., Pashenko V.P., Khartsev S.I., Cherenkov O.P. // Funct. Mater. 1999. V. 6. № 1. P. 64.
34. Абрамов В.И., Линник А.И. // Физика и техника высоких давлений. 1998. Т. 8. № 3. С. 90.
35. Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов: Сб. науч. тр. / Ред. Барьяхтар В. Г. Киев: Наукова думка, 1988. 248 с.

Relationship of Locally Inhomogeneous, Elastic and Magnetic Fields in Mn–Zn Ferrites

Z. A. Samoylenko¹, N. N. Ivakhnenko^{1, 2, *}, E. I. Pushenko¹,
M. Yu. Badekin^{2, 3, **}, V. Ya. Sycheva¹

¹*Donetsk Institute of Physics and Technology named after A. A. Galkin,
Donetsk, 283048 Russia*

²*Russian State Agrarian University — Moscow Timiryazev Agricultural Academy,
Moscow, 127434 Russia*

³*Donetsk State University, Donetsk, 283001 Russia*

*e-mail: yulduz19.77@mail.ru

**e-mail: korund2002@list.ru

Using the methods of X-ray diffraction analysis, X-ray spectroscopy and theoretical physics, we studied the patterns of changes in the atomic, electronic and magnetic subsystems in ferrites of variable composition $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ associated with the formation of clusters differing in the composition of cations. Experimentally detected clusters, which appear in X-ray diffraction patterns as a halo, are characterized by a certain superposition of ion states, the magnetic moment of which depends not only on the spin of the electron, but also on its orbital moment and the spin of the nucleus. A phase transition was discovered in the mesoscopic cluster structure from manganese-containing clusters, caused by the interaction of trivalent manganese ions with oxygen ions, to clusters with a predominance of di- and trivalent manganese ions with oxygen ions. It is found that the clustered structure of manganese-zinc ferrites is responsible for the appearance of extreme magnetic properties; the maximum corresponds to a change in the dominant type of clusters. It is found that with an increase in mass density, a repopulation of energy states occurs as a decrease in the states of the low-energy electron group and an increase in the high-energy Fermi surface in the form of a saddle. It has been established that the peculiarities of condensation of the fundamental and soft modes of complexes (clusters) containing manganese and oxygen ions lead to changes in the physical parameters of the samples.

Keywords: $\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_z\text{O}_4$ ferrite, atomic structure, mesoscopic heterogeneity, electronic structure, ferromagnetism, “string” theoretical model, electromagnetic properties, clusters, charge density, phase transition.